

OSCAR REGIS JUNIOR

**Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/ Cu,
Nb₂O₅/ Ni e Nb₂O₅/ Al aplicados por aspersão térmica para
estruturas enterradas de Linhas de Transmissão.**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés

Paredes

Co-orientador: Prof. Dr. José Maurílio da Silva

CURITIBA – PR

2011

OSCAR REGIS JUNIOR

**Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/ Cu,
Nb₂O₅/ Ni e Nb₂O₅/ Al aplicados por aspersão térmica para
estruturas enterradas de Linhas de Transmissão.**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés

Paredes

Co-orientador: Prof. Dr. José Maurílio da Silva

CURITIBA – PR

2011




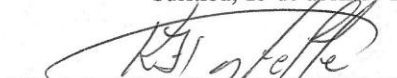
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

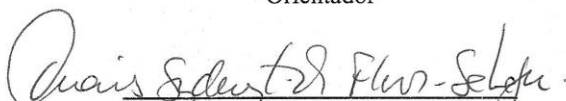
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

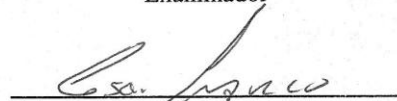
Aos quinze dias do mês de abril de 2011, no auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quadragésima quarta defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Ramon S. C. Paredes (UFPR), Kleber Franke Portella (UFPR), Thais Sydenstricker Flores-Sahagun (UFPR), Cesar Vitório Franco (UFSC), Sidnei Antonio Pianaro (UEPG). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **OSCAR REGIS JUNIOR** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“VIABILIDADE DOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS COM Nb_2O_5/Cu , Nb_2O_5/Ni e Nb_2O_5/Al APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA PARA ESTRUTURAS ENTERRADAS DE LINHAS DE TRANSMISSÃO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

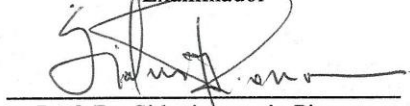
Curitiba, 15 de abril de 2011.


Prof. Dr. Ramon S. C. Paredes
Orientador


Prof. Dr. Kleber Franke Portella
Examinador


Prof. Dr. Thais Sydenstricker Flores-Sahagun
Examinador


Prof. Dr. Cesar Vitório Franco
Examinador


Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Examinador

**À minha esposa Nilce e ao
meu filho Pedro Afonso**

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Nilce S. D. Regis pelo apoio constante e dedicação em todos os momentos, mesmo durante minhas ausências para a realização deste trabalho.

Aos meus irmãos, cunhados e cunhada que sempre se dedicaram e me incentivaram em todos os momentos.

Ao Prof. Ramón Sigifredo Cortés Paredes e Prof. José Maurílio da Silva pela demonstração de amizade, orientação e estímulo para a realização deste trabalho.

Aos amigos da UEPG, Alfredo Zara, Douglas, Milton, Adilson e Adriana pela confiança, auxílio na realização dos ensaios experimentais, e pela amizade demonstrada.

Ao Prof. Anderson Pukasiewicz pelo treinamento no equipamento de aspersão e discussões.

Ao Valdevam laboratorista do LACTEC, pelo treinamento na realização dos testes no solo.

Aos colegas Selauco e Helyete pela ajuda na obtenção das imagens no microscópio ótico.

Ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, PIPE, pela oportunidade de realização desta pesquisa.

Ao Programa de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), pela utilização dos laboratórios.

Aos amigos da Coordenação de Mecânica da Unidade de Ponta Grossa da UTFPR-PR, em especial aqueles que me apoiaram na execução desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	xv
APÊNDICE	x
RESUMO	xx
ABSTRAC	xxiv
1. Introdução, Objetivos e Organização	1
2 . Revisão Bibliográfica	7
2.1 - Aspersão térmica	7
2.2 - Processo de aspersão térmica na aplicação de revestimentos	8
2.3 - Preparação da superfície para aspersão térmica	10
2.3.1 - Limpeza do substrato	10
2.3.2 - Rugosidade do substrato	11
2.3.3 - Pré-aquecimento do substrato	11
2.4 - Características e propriedades dos revestimentos depositados por aspersão térmica.	12
2.4.1 – Aderência	13
2.4.2 – Porosidade	14
2.4.3 – Oxidação das partículas	15
2.5 - Substrato	16
2.6 - Revestimentos	17
2.7 - Características dos materiais para o revestimento	17
2.7.1 - Níobio	17
2.7.2 – Cobre - Níquel - Alumínio	19
2.8 - Corrosão pelo solo.	20
2.8.1- Corrosão devido a agentes externos	20
2.8.1.1 - Corrosão galvânica	20
2.8.1.2 - Corrente de interferência	21
2.8.2 - Corrosão por aeração diferencial	22
2.8.2.1 Macro pilha de corrosão devido à diferença de resistividade do solo	23
2.8.3 - Corrosão específica do solo	23
2.8.3.1 - Aspectos fundamentais da corrosão pelo solo	23
2.8.3.2 - Elementos de corrosão	25
2.8.3.3 - Parâmetros físicos relacionados com a corrosão pelo solo	27
2.8.3.3.1 – Umidade	27
2.8.3.3.2 - Resistividade	27

2.8.3.3.3 - Capacidade de retenção	28
2.8.3.4 - Parâmetros químicos relacionados com a corrosão pelo solo	28
2.8.3.4.1- pH	28
2.8.3.4.2 - Acidez total	29
2.8.3.4.3 - Cloretos	30
2.8.3.4.4 - Sulfatos	30
2.8.3.5 - Parâmetros relacionados com a corrosão microbiológica pelo solo.	31
2.8.3.6 - Critérios de corrosividade do solo.	32
2.8.3.7 - Corrosão eletroquímica	34
2.8.3.7.1 - Potencial de eletrodo	34
2.8.3.7.2- Potencial reversível ou potencial de equilíbrio ou potencial em condição de circuito aberto	34
2.8.3.7.3 - Potencial padrão	36
2.8.3.7.4 - Série eletroquímica	36
2.8.3.7.5 - Polarização	37
2.8.3.7.6 – Passivação ou formação de um filme de óxidos	38
2.8.3.7.7 - Aproximação de baixos potenciais	39
2.8.3.7.8 - Aproximação de altos potenciais	40
2.8.3.7.9 - Equações de Tafel	41
2.8.3.7.10- Região inicial da reta de Tafel	43
2.8.3.7.11- Potencial de repouso	43
2.8.3.7.12 - Resistência de polarização linear	44
2.8.3.7.13 - Técnica do decaimento dos 100 mV	45
2.8.3.7.14 - Obtenção das Inclinações de Tafel e coeficiente de Stern & Geary para o aço em soluções aquosas, em concreto e solos a partir da técnica do decaimento dos 100 mV	47
3 - Materiais e Procedimentos Experimentais	53
3.1 – Preparação dos compósitos a serem aspergidas	53
3.1.2 - Deposição dos compósitos pelo processo flame spraying	54
3.1.2.1 - Preparação da superfície	54
3.1.2.2 - Deposição do revestimento	54
3.1.2.3 - Caracterização dos revestimentos aspergidos	55
3.1.2.3.1 - Teste de aderência por dobramento	56
3.1.2.3.2 - Análise da fração de área de óxidos e poros	56
3.1.2.3.3 - Ensaio de microdureza Vickers	57
3.1.2.3.4 - Microscopia ótica	57
3.1.2.3.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58

3.1.2.3.6 - Difractometria de Raios-X(DRX)	58
3.1.2.3.7 - Análise de composição química	59
3.1.2.3.8 - Distribuição granulométrica por difração de laser	59
3.2 - Ensaio de Laboratório nos solos estudados	59
3.2.1 – Ensaio de Bancada	59
3.2.2 - Coleta, secagem e destorção do solo	60
3.2.3 - Ensaio físico	60
3.2.3.1- Granulometria simples	60
3.2.3.2 - Curva da resistividade em função da quantidade de água adicionada	60
3.2.3.2.1 – Determinação da umidade	61
3.2.3.2.2 – Determinação da resistividade do solo em laboratório	61
3.2.3.3 – Capacidade de retenção de água (CR_{H_2O})	65
3.2.4 - Ensaio eletroquímico	66
3.2.4.1- Determinação do potencial de repouso do aço AISI 1020	66
3.2.4.2 - pH do solo	67
3.2.4.3 - Determinação da condutividade no ponto de resistividade mínima do solo	67
3.2.4.4 - Determinação da sobretensão do Hidrogênio	68
3.2.4.5- Resistência de polarização linear	69
3.2.5 - Ensaio químico	70
3.2.5.1 - Preparação do extrato aquoso	70
3.2.5.2- pH do extrato aquoso	71
3.2.5.3 - Determinação da acidez total do solo	71
3.2.5.4 - Determinação de cloretos	72
3.2.5.5 - Determinação de sulfatos (so_4)	72
3.2.6 - Ensaio biológico	73
3.2.6.1 Determinação do potencial redox	73
3.3 - Critérios de avaliação de corrosividade de solos	74
3.3.1 - Índice e/ou de Trabanelli Steirath	74
3.3.2 – Índice de Starkey e Wight	75
3.3.3 – Índice de Booth	75
3.3.4- Índice de Girard	76
3.3.5- Sobretensão do hidrogênio	76
3.3.6 - Índice de Stratfull	76
3.3.7 - Índice do departamento de transporte do estado da Califórnia (USA)	77
3.4 - Determinação da resistividade mínima, da constante de Stern & Geary e da Sobretensão do Hidrogênio	78

3.5 - Determinação da região estacionária do hidrogênio no processo corrosivo.	78
3.6 – Determinação da densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{H_2}^0$).	81
3.7 - Determinação da resistência de polarização (R_{PL})	83
3.8 - Estudos dos valores totais de corrente e potencial do sistema	83
3.8.1 - Obtenção da equação de Tafel para o processo anódico	84
3.8.2 - Obtenção da equação de Tafel referente à reação catódica de redução do hidrogênio	85
3.8.3 - Representação gráfica dos valores totais de corrente e potenciais do sistema	87
3.9 - Determinação da densidade de corrente necessária para proteção do aço em solos (i_p)	88
4 – Resultados e Discussão	89
4.1 - Caracterização dos pós e dos revestimentos aspergidos	89
4.1.1- Distribuição granulométrica	89
4.1.2 - Análise da composição química dos pós por fluorescência de raios X (EDS)	90
4.1.3 - Caracterização das fases por DRX	91
4.1.4 - Quantificação dos elementos por EDS	96
4.1.5 - Microscopia dos pós e dos revestimentos	104
4.1.6 - Aderência dos revestimentos ao substrato	107
4.1.7- Análise quantitativa dos teores de óxidos, poros e vazios nos revestimentos aspergidos	109
4.1.8- Microdureza	112
4.2 - Caracterização físicoquímica e eletroquímica	113
4.2.1 - Discussão do potencial de repouso vs Cu/Cu(II) do aço AISI 1020 nos solos	113
4.2.2 - Estudo da variação dos potenciais de repouso do aço AISI 1020 revestido com os compósitos: Nb ₂ O ₅ +Cu, Nb ₂ O ₅ +Ni e Nb ₂ O ₅ +Al para os solos agressivos.	116
4.2.3 – Estudo da variação dos potenciais de repouso do aço AISI 1020 revestido com os compósitos: Nb ₂ O ₅ +Cu, Nb ₂ O ₅ +Ni e Nb ₂ O ₅ +Al para o solo não agressivo (Cafezal do Sul).	119
4.2.4 - Estudo da variação dos potenciais de repouso do aço AISI 1020 revestido com os compósitos: Nb ₂ O ₅ +Cu, Nb ₂ O ₅ +Ni e Nb ₂ O ₅ +Al para os solos pouco agressivos.	120
4.2.5 – Discussão dos ensaios físico-químicos dos solos (análise qualitativa)	122
4.2.6 - Discussão dos ensaios físico-químicos dos solos (análise quantitativa)	125
4.2.6.1- Taxa de corrosão por perda de massa com relação à resistividade mínima e com base nos ensaios físico-químicos do aço nos solos em estudo	125
4.2.7– Discussão dos processos eletroquímicos (anódico, catódico)	126
4.2.8 - Parâmetros eletroquímicos das reações catódicas	128
4.2.8.1- Discussão da Sobretensão do Hidrogênio	128

4.2.8.2 - Discussão do potencial de corrosão	131
4.2.8.3- Discussão da densidade de corrente de troca do hidrogênio.	133
4.2.8.4 - Discussão da densidade de corrente necessária para proteção do aço e dos revestimentos no solo ($i_{P_{E_{cor}}}^{Prot}(IR)$) com a interferência da queda ôhmica nos processos de redução.	135
4.2.8.5 -Proporcionalidade entre a redução do hidrogênio e a redução do oxigenio	138
4.2.8.6 – Discussão dos resultados eletroquímicos envolvendo a densidade de corrente limite da redução do oxigênio	143
5 – Conclusões	145
6 - Sugestões para Trabalhos Futuros	147
7 - Referências Bibliográficas	148
8 – Apêndice	157

Lista de Figuras

Figura 1 - Sequência esquemática da formação de camadas depositadas por aspersão térmica	08
Figura 2 - Princípio básico de funcionamento do processo de aspersão térmica FS (pó)	10
Figura 3 - Arranjo básico de um ensaio de aderência	14
Figura 4 - Diagrama de equilíbrio potencial versus pH para o sistema nióbio- água, a 25°C	18
Figura 5 - Estrutura de pé de torre com processo corrosivo acentuado no interior do estado do Paraná	24
Figura 6 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico E_e = potencial de equilíbrio, i_0 = densidade de corrente de troca	38
Figura 7 - Curva de polarização anódica do ferro	39
Figura 8 - Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico	42
Figura 9 - Curvas de polarização do aço carbono em água com pH = 4,5	50
Figura 10 - Curvas de polarização do aço carbono em água com pH = 10	51
Figura 11 - Curvas de polarização do aço carbono em água com pH = 7,0	52
Figura 12 - Exemplo de transformação de tons de cinza para cores RGB	57
Figura 13 - Representa a resistividade do solo de Curitiba em função da porcentagem de variação de umidade	64
Figura 14 - Diagrama esquemático para ensaios de resistência de polarização linear	69
Figura 15 - Taxa de corrosão do aço em solos ácidos ou alcalinos segundo o critério de Stratfull	77
Figura 16 - Tempo de perfuração de dutos fabricados com chapas de aço galvanizado em contato com o solo.	77
Figura 17 - Determinação da equação da reta para obter a densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{H_2}^0$) do solo Castro	82
Figura 18 - Curva total do processo de redução e oxidação do aço no solo Castro	84
Figura 19 – Processos de reduções e de oxidação do aço no solo Castro	87
Figura 20 - Difrátograma do compósito Nb_2O_5+Cu antes da aspersão térmica	91
Figura 21 - Difrátograma do compósito $Nb_2O_5+ Ni$ antes da aspersão térmica	92
Figura 22 - Difrátograma do compósito $Nb_2O_5+ Al$ antes da aspersão térmica	92
Figura 23 – Difrátograma do compósito $Nb_2O_5 + Cu$ após a aspersão térmica (revestimento)	93
Figura 24 - Difrátograma do compósito Nb_2O_5+Ni após a aspersão térmica (revestimento)	94
Figura 25 - Difrátograma do compósito Nb_2O_5+Al após a aspersão térmica (revestimento)	94
Figura 26 – Representação esquemática das mudanças de fase do Nb_2O_5 em função da temperatura e pressão.	95
Figura 27 - Representação esquemática das mudanças de fase do Nb_2O_5 em função da porcentagem dos elementos oxigênio/nióbio em função da temperatura	95
Figura 28 – Representa o espectro obtido do compósito Nb_2O_5+Cu antes da aspersão	97

Figura 29 - Representa o espectro obtido do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ antes da aspersão	97
Figura 30 - Representa o espectro obtido do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ antes da aspersão	98
Figura 31 - Representa o espectro obtido da camada revestida de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ sobre o substrato de aço	99
Figura 32 - Representa o espectro obtido da camada revestida de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ sobre o substrato de aço	99
Figura 33 - Representa o espectro obtido da camada revestida de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ sobre o substrato de aço	100
Figura 34 – Mapeamento do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, da camada aspergida, identificando os elementos nióbio e cobre - 1000X	101
Figura 35 - Mapeamento do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ da camada aspergida, identificando os elementos nióbio e alumínio - 1000X	102
Figura 36 - Mapeamento do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ da camada aspergida, identificando os elementos nióbio e níquel - 1000X	103
Figura 37 - MEV das partículas antes da aspersão: a) Nb_2O_5 com aumento de 1800 X e b) Cu com aumento de 800X	104
Figura 38 - MEV das partículas antes da aspersão: a) alumínio metálico com aumento de 800 X e b) níquel metálico com aumento de 800X	105
Figura 39 – Seção transversal do revestimento demonstrando a espessura da camada aspergida.	106
Figura 40 – Microscopia óptica do revestimento $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$. 320 X	107
Figura 41 – Microscopia da superfície do revestimento ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$) obtida por MEV	107
Figura 42 – Dispositivo utilizado para realização do teste de dobramento	108
Figura 43 – Corpo de prova após ensaio de dobramento	108
Figura 44 - Micrografia em duas fases: sem tratamento e com tratamento de imagem da camada aspergida do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ com aumento de 320X	110
Figura 45 - Potenciais de repouso do aço para os solos saturados com H_2O ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$)	113
Figura 46 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo agressivo (Dona Francisca) saturados com H_2O . $E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$	116
Figura 47 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo agressivo (Curitiba) saturados com H_2O . $E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$	117
Figura 48 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo agressivo (São Matheus do Sul) saturados com H_2O . $E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$	117
Figura 49 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo não agressivo (Cafezal do Sul) saturados com H_2O . ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$)	119
Figura 50 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo pouco agressivo (Quarto Centenário) saturados com H_2O . $E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$	121
Figura 51 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo pouco agressivo (Castro) saturados com H_2O . $E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$	121
Figura 52 - Curvas de polarização anódica do ferro e catódicas, ora do hidrogênio, ora do oxigênio e valores experimentais para o aço em solo agressivo (Dona Francisca) saturados com H_2O	127

Figura 53 - Curvas potenciodinâmicas envolvendo todos os processos corrosivos do revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ no solo Quarto Centenário saturada com H_2O	136
Figura 54 - Curvas de polarização anódica do ferro e catódicas, ora do hidrogênio, ora do oxigênio e valores experimentais para o aço em solo Cafezal do Sul saturado com H_2O	139
Figura 55 - Curvas de polarização anódica do ferro e catódicas, ora do hidrogênio, ora do oxigênio e valores experimentais para o aço em solo São Matheus saturado com H_2O	140
Figura 56 - Curvas de polarização anódica do ferro e catódicas, ora do hidrogênio, ora do oxigênio e valores experimentais para o aço em solo Dona Francisca saturado com H_2O	141
Figura 57 - Diagrama de equilíbrio potencial versus pH para o sistema níquel- água, a 25°C	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre resistividade elétrica e grau de agressividade do solo	28
Tabela 2 - Principais critérios para classificação dos solos sugeridos na literatura	33
Tabela 3 - Tabela da série Eletroquímica – Potencial Padrão de Metais E_0 a 25°C para a reação $Mn + ne \rightarrow M$	37
Tabela 4 - Aproximação da constante de Stern-Geary feitas por Wolyneck	49
Tabela 5 Constantes de Stern-Geary para solo e ácido similar ao da Figura 9	50
Tabela 6 - Constantes de Stern-Geary para um sistema (ferragens embutidas em concreto) não condutivo e não ácido similar ao da Figura 10	51
Tabela 7 - Constantes de Stern-Geary para solo de média condutividade e levemente ácido similar ao da Figura 11	52
Tabela 8 - Condições de jateamento dos corpos de prova a serem revestidos	54
Tabela 9 - Parâmetros de deposição FS utilizados durante a aplicação dos revestimentos	55
Tabela 10 - Critérios de avaliação dos ensaios de dobramento para aprovação do revestimento	56
Tabela 11 – Resultados da determinação da umidade para o solo seco e com os incrementos de água	61
Tabela 12 - Valores de corrente obtidas para cada potencial aplicado nas respectivas condições do solo (solo Curitiba)	62
Tabela 13 - Equações das retas que representam a resistência do solo em função da corrente pelo potencial aplicado para o solo Curitiba	63
Tabela 14 - Valores da resistividade do solo de Curitiba	64
Tabela 15 - Porcentagem de água no ponto de retenção para o solo de Curitiba	65
Tabela 16 - Classificação do solo com base na porcentagem de água no ponto de retenção	65
Tabela 17 - Corrosividade do solo com base no pH do solo	67
Tabela 18 - Classificação do solo com base na resistividade mínima	68
Tabela 19 - Critério para corrosividade de solos, com base na sobretensão do hidrogênio, baseado no potencial de repouso	69
Tabela 20 - Avaliação da corrosividade do solo com base na acidez total	71
Tabela 21 – Classificação da corrosividade do solo com base na quantidade de cloretos	72
Tabela 22 – Classificação da corrosividade do solo com base na quantidade de sulfatos	72
Tabela 23 – Indicadores da corrosividade do solo através potencial redução	73
Tabela 24 - Valores dos índices parciais segundo Trabianelli e/ou Steinrath.	74
Tabela 25 - Valores dos índices totais e classificação do solo segundo Trabianelli e/ou Steinrath	74
Tabela 26 - Valores dos índices Steinrath modificado	74
Tabela 27 - Classificação do solo com base no Índice de Starkey e Wight	75
Tabela 28 – Classificação da corrosividade do solo com base no critério de Booth.	75
Tabela 29 – Classificação da corrosividade do solo com base no critério de Girard	76

Tabela 30 - Valores das densidades de corrente (i), potencial “off” e logaritmo da densidade de corrente para o solo Castro	79
Tabela 31 - Valores de $i_{\text{atribuido}}$ para determinação da região onde predomina a redução por hidrogênio para o solo Castro	80
Tabela 32 - Valores para determinação da densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{\text{H}_2}^0$) para o solo Castro	82
Tabela 33 - Parâmetros eletroquímicos dos processos de reduções e da oxidação do ferro no solo Castro	86
Tabela 34 – Diâmetro médio obtido da distribuição granulométrica dos pós (Nb_2O_5 , Alumínio, Cobre e Níquel)	89
Tabela 35 – Resultado da composição química semiquantitativa dos pós adquiridos após o processo de peneiramento e homogeneização dos compósitos.	90
Tabela 36 – Resultados da microanálise de energia dispersiva dos compósitos antes da aspersão	96
Tabela 37 – Resultados da microanálise de energia dispersiva dos compósitos após a aspersão	96
Tabela 38 - Média dos valores de poros/óxidos e fases presentes na camada aspergida do compósito ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$) encontrada com a ajuda do <i>software</i> Clemex para as micrografias obtidas em microscópio óptico	110
Tabela 39 - Média dos valores de poros/óxidos e fases presentes na camada aspergida do compósito ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$) encontrada com a ajuda do <i>software</i> Clemex para as micrografias obtidas em microscópio óptico.	111
Tabela 40 - Média dos valores de poros/óxidos e fases presentes na camada aspergida do compósito ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$) encontrada com a ajuda do <i>software</i> Clemex para as micrografias obtidas em microscópio óptico	111
Tabela 41 - Média dos valores de microdureza encontrada para os compósitos das camadas aspergidas	112
Tabela 42 – Comparativo dos resultados de microdureza e porosidade dos revestimentos	112
Tabela 43 - Valores dos potenciais de repouso do aço para os solos saturados com H_2O . ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$)	113
Tabela 44 - Valores dos potenciais de repouso do aço e dos revestimentos para os solos agressivos saturados com H_2O . ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$)	116
Tabela 45 - Valores dos potenciais de repouso do aço e dos revestimentos para o solo não agressivo saturados com H_2O . ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$)	119
Tabela 46 - Valores dos potenciais de repouso do aço e dos revestimentos para os solos pouco agressivos saturados com H_2O . ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$)	120
Tabela 47 – Resumo dos resultados físico-químicos da classificação do solo São Matheus do Sul, Quarto Centenário e Curitiba pelos critérios de literatura	123
Tabela 48 – Resumo dos resultados físico-químicos da classificação do solo Dona Francisca, Castro e Cafezal do Sul pelos critérios de literatura	124
Tabela 49 – Valores da taxa de corrosão do aço nos solos, calculado pelo parâmetro da resistividade mínima	125
Tabela 50 – Valores dos potenciais de corrosão ($E_{\text{corr.}}$), das densidades de corrente de corrosão e dos potenciais de repouso ($E_{\text{rep. t=30}}$) para o tempo de 30 minutos do aço AISI 1020 nos solos estudados.	127
Tabela 51 – Resumo dos parâmetros físico-químico para os solos estudados.	128
Tabela 52 - Valores da Sobrepotencial do hidrogênio obtido pelos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o potencial de repouso obtido em um tempo de 30 minutos de exposição nos respectivos solos estudados	130

Tabela 53 – Valores dos potenciais de corrosão e da queda ôhmica (IR) do aço AISI 1020 e do aço revestido com $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ nos solos	132
Tabela 54 – Resumo dos valores da densidade de corrente de troca do hidrogênio obtido pelos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio dos revestimentos $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ e Aço	134
Tabela 55 – Resumo dos valores da densidade de corrente necessária para proteção do aço e dos revestimentos nos solos	136
Tabela 56 – Valores da densidade de corrente de corrosão do aço e dos revestimentos obtida pelo cruzamento da curva de polarização e a reta que representa a redução do hidrogênio	141

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

AC	Alternating current - corrente alternada
AIISI	American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferros e Aços)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Ensaaios e Materiais)
NH ₃	Amônia
A _{ET}	Área do eletrodo de trabalho
AT	Aspersão Térmica ou Thermal Spray
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a _{estado oxidado}	Atividade dos íons do eletrodo no estado oxidado
a _{estado reduzido}	Atividade dos íons do eletrodo no estado reduzido
RBS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CR _{H₂O}	Capacidade de retenção de água.
KCI	Cloreto de Potássio.
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
K _{SG}	Constante de Stern-Geary
I _{corr}	Corrente de corrosão
I _p	Corrente de proteção
IL	Corrente Limite
K ₂ CrO ₄	Cromato de Potássio.
i _a	Densidade de corrente anódica, [μA/cm ²].
i _c	Densidade de corrente catódica, [μA/cm ²].
i _{E_{corr}} ^{Prot.} (IR)	Densidade de corrente de proteção com queda ôhmica
i _{E_{rep.}} ^{Prot.}	Densidade de corrente de proteção em relação ao potencial de repouso
i ₀	Densidade de corrente de troca [μA/cm ²].
i _{Fe/Fe²⁺} ⁰	Densidade de corrente de troca da oxidação do ferro.
i _{H₂} ⁰	Densidade de corrente de troca do hidrogênio.
DRX	Difração de raios-X.
DC	Direct Current – Corrente Contínua
DCE	Dupla camada Elétrica

ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
(Cu/Cu(II))	Eletrodo de Cobre Sulfato de Cobre Saturado
ET	Eletrodo de Trabalho
EDX	Energia dispersiva de raios X.
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva.
EDTA	Etileno Diamino Tetra Acético.
FS	Flame Spraying (Aspersão a Chama).
HVOF	High Velocity Oxy-Fuel (Aspersão a Chama de Alta Velocidade com Pó).
β_a	Inclinação anódica de Tafel, [V/década de corrente]
β_c	Inclinação catódica de Tafel, [V/década de corrente].
β_{off}	Inclinação de Tafel para circuito de corrente aberto.
I	Intensidade de corrente, [μA].
ISO	International Organization for Standardization (Organização Internacional para Normalização).
LABAT	Laboratório de aspersão térmica.
$\log i$	Logaritmo da densidade de corrente.
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
MEV	Microscópio eletrônico de varredura.
mEq / l	Mileequivalente por litro de solução.
mol/V.l	Mol por volume vezes litro.
$N_{extrato}$	Normalidade do Extrato Aquoso.
$N_{padrão}$	Normalidade Padrão.
NMP/g	Número mais provável por grama
OCP	Open Circuit Potential (Potencial de Circuito Aberto = E_{Corr})
Nb_2O_5	Pentóxido de nióbio
E_{corr}	Potencial de corrosão
$E_{Equil}^{H_2}$	Potencial de equilíbrio do hidrogênio
$E_{Equil.}^{H_2/(Cu/Cu^{+2})}$	Potencial de equilíbrio do hidrogênio em relação ao eletrodo cobre sulfato de cobre saturado
$E_{Equil}^{H_2/(H_2/H^+)}$	Potencial de equilíbrio do hidrogênio em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio
E_{Redox}	Potencial de Oxiredução

$E_{\text{Redox}}^{\text{Cu/Cu}^{+2}, \text{H}_2/\text{H}^+}$	Potencial de oxiredução em relação ao eletrodo de cobre/ sulfato de cobre corrigido com o eletrodo de hidrogênio.
$E_{\text{Redox}}^{\text{E}_\text{H}}$	Potencial de oxiredução em relação ao eletrodo de hidrogênio.
$E_{\text{Redox}}^{\text{E}_\text{H}, \text{pH}7}$	Potencial de oxiredução em relação ao hidrogênio corrigido para pH =7.
E_{Rep}	Potencial de Repouso
E_{H_2}	Potencial do hidrogênio, [mV].
E_{off}	Potencial em condição de circuito aberto, [mV].
E_{on}	Potencial em condição de circuito fechado, [mV].
$\text{pH}_{\text{mediso}}$	Potencial Hidrogeniônico medido.
$E_{\text{Fe/Fe}^{+2}}^0$	Potencial padrão do Fe/Fe ⁺²
$E_{\text{Revers.}}^{\text{H}_2/\text{H}^+}$	Potencial reversível do eletrodo de hidrogênio
$E_{\text{Revers.}}^{\text{H}_2/\text{H}^+, \text{Cu/Cu}^{+2}}$	Potencial reversível do hidrogênio em relação ao cobre/sulfato de cobre.
i_{Corr}	Densidade de corrente em relação ao potencial de corrosão
$i_{\text{Corr}}^{\text{Aço}}$	Densidade de corrente em relação ao potencial de corrosão do aço
RGB	Red, Green, Blue – Vermelho, Verde, Azul
R_{PL}	Resistência de polarização linear
$\rho_{\text{mínima}}$	Resistividade mínima
η_A	Sobretensão ativacional
η_{H_2}	Sobretensão de hidrogênio
$\eta_{\text{H}_2} E_{\text{Re p.}}$	Sobretensão de hidrogênio em relação ao potencial de repouso
η_m	Sobretensão por transferência de massa
$T_{x_{\rho \text{ min}}}$	Taxa de corrosão em relação à resistividade mínima
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V_{extrato}	Volume do Extrato Aquoso.
$V_{\text{padrão}}$	Volume Padrão.

APÊNDICE

Apêndice I - Determinação da umidade para o solo seco e seus incrementos de água	157
Apêndice II -1 - Valores de corrente obtidas para cada potencial aplicado nas respectivas condições do solo	159
Apêndice II -2 - Equações das retas que representam a resistência do solo em função da corrente pelo potencial aplicada	161
Apêndice II - 3 - Valores e curvas da resistividade dos solos em função da porcentagem de variação de umidade	163
Apêndice III - Ensaio físico de capacidade de retenção de água	167
Apêndice IV - Cálculo do potencial redox	169
Apêndice V - Determinação dos cloretos	171
Apêndice VI - Determinação de sulfatos	174
Apêndice VII - Cálculo para acidez total	176
Apêndice VIII - Cálculo do $E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2 / (\text{H}_2 / \text{H}^+)}$	179
Apêndice IX - 1 - Cálculo η_{H_2} para o Aço	181
Apêndice IX - 2 - Cálculo η_{H_2} para o Cobre	182
Apêndice IX - 3 - Cálculo η_{H_2} para o Níquel	183
Apêndice IX - 4 - Cálculo η_{H_2} para o Alumínio	184
Apêndice X-1 – Valores potenciodinâmicos experimentais obtidos do equipamento galvanostato LAC e Cálculo da R_{PL} para o aço	185
Apêndice X-2 - Valores potenciodinâmicos experimentais obtidos do equipamento galvanostato LAC e Cálculo da R_{PL} para o cobre	188
Apêndice X-3 - Valores potenciodinâmicos experimentais obtidos do equipamento galvanostato LAC e Cálculo da R_{PL} para o níquel	192
Apêndice X-4 - Valores potenciodinâmicos experimentais obtidos do equipamento galvanostato LAC e Cálculo da R_{PL} para o Alumínio	195
Apêndice XI – Valores de pH do solo	198
Apêndice XII - 1 – Cálculo da densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{\text{H}_2}^0$) para o aço	199
Apêndice XII - 2 – Cálculo da densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{\text{H}_2}^0$) para o cobre	202
Apêndice XII - 3 – Cálculo da densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{\text{H}_2}^0$) para o níquel	205
Apêndice XII-4 – Cálculo da densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{\text{H}_2}^0$) para o alumínio	208
Apêndice XIII - 1 - Curvas de polarização para o aço (anódica do ferro e catódicas: ora do hidrogênio, ora do oxigênio) e valores experimentais.	211
Apêndice XIII - 2 - Curvas de polarização catódicas do hidrogênio e do oxigênio (corrente total) sobre o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$	214
Apêndice XIII - 3 - Curvas de polarização catódicas do hidrogênio e do oxigênio (corrente total) sobre o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$.	217
Apêndice XIII - 4 - Curvas de polarização catódicas do hidrogênio e do oxigênio (corrente total) sobre o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$	219

RESUMO

Esta pesquisa tem como objetivo principal investigar a viabilidade técnica da utilização dos compósitos de Pentóxido de Nióbio+Cobre, Pentóxido de Nióbio+Níquel e Pentóxido de Nióbio+Alumínio na forma de pó, depositado por aspersão térmica “flame spraying”, como revestimento superficial em estruturas enterradas de linhas de transmissão. Nas inspeções realizadas nessas estruturas de aço galvanizado, constatou-se que as mesmas apresentavam corrosão acentuada na área próxima à região de afloramento e que necessitariam ser recuperadas ou até mesmo substituídas. Esta corrosão é devido ao processo corrosivo do solo. O intuito do revestimento é aumentar a vida útil dos materiais e estruturas enterradas nas linhas de transmissão contra a corrosão pelo solo.

Para investigar a viabilidade técnica destes revestimentos houve a sua caracterização em laboratório dos mesmos. Como técnica eletroquímica aplicou-se a galvanostática com e sem queda ôhmica no aço AISI 1020 e nos revestimentos. Foram utilizados como eletrólitos nesta técnica eletroquímica, seis diferentes solos previamente caracterizados quanto a sua corrosividade.

A caracterização microestrutural dos depósitos foi determinada através de várias técnicas incluindo: análise da fração de área de óxidos e poros, ensaio de microdureza Vickers, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de Raios-X (DRX), análise de composição química por fluorescência de Raios-X (EDX), microanálise de energia dispersiva (EDS), distribuição granulométrica por difração de feixe a laser.

Como resultado desta pesquisa recomenda-se o uso dos compósitos de Pentóxido de Nióbio+Cobre, Pentóxido de Nióbio+Níquel e Pentóxido de Nióbio+Alumínio depositados através de aspersão térmica pelo processo “Flame Spraying” para recuperar estruturas de aço galvanizadas enterradas em linhas de transmissão.

Palavras-chave: Corrosão pelo solo, revestimento metálico, pentóxido de nióbio, análise de superfície, técnica eletroquímica.

ABSTRACT

The main objective of this work consists of investigating the technical viability of the use of niobium pentoxide + copper, niobium pentoxide + nickel and niobium pentoxide + aluminium, in the form of powder, for metal coating using flame spraying, for buried structures used in transmission lines. Inspection of such structures revealed deep corrosion caused by the soil in regions near exposed areas, requiring maintenance or even replacement. The purpose of the coating is to extend the lifetime of buried materials and structures used in transmission lines, preventing corrosion.

In order to investigate the technical viability of the coatings, they were analysed in laboratory. A galvanostatic technique was employed, with and without ohmic potential drop, both on steel AISI 1020 and the coatings. Six different soils previously characterized with respect to corrosiveness were used as electrolytes in this electrochemical technique.

The microstructure of the deposits was determined using several techniques including fraction analysis of oxidised area and porosity, Vickers microhardness, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) with microanalysis, X-Ray diffraction (DRX), chemical composition analysis by X-ray fluorescence (XRF), and granulometry analysis was analysed by laser diffraction..

As a result of this research it is recommended the use of composites of Niobium pentoxide + Copper, Niobium pentoxide + nickel and Niobium pentoxide + aluminum, using Flame Spraying to coat buried galvanized steel structures used in transmission lines.

Keywords: soil corrosion, metallic coating, niobium pentoxide, surface analysis, electrochemical techniques.

1. Introdução, Objetivo e Organização

1.1 – Introdução

A geração e a distribuição de energia elétrica são áreas estratégicas para qualquer país. A energia gerada pelas usinas em alta tensão é transportada pelas linhas de transmissão até as subestações de distribuição que a rebaixa para tensão adequada ao consumo. Portanto, sem as torres que suportam as linhas de transmissão aéreas não existiria a interligação entre a geração e o consumo. Essas torres de sustentação são muito importantes, pois caso aconteça uma falha (queda), a ligação geração / distribuição pode ficar comprometida, gerando o efeito denominado “cascata ou dominó”, uma vez que o sistema é todo interligado, ou seja, “sistema em anel”. Portanto, um problema gerado em uma subestação na região sul do país pode deixá-la sem energia, atingindo também, outras regiões.

Os pés das torres das linhas de transmissão elétrica são frequentemente construídos de aço galvanizado e estão sujeitos às mesmas condições de corrosão de outras instalações metálicas enterradas, como as adutoras, os oleodutos, os gasodutos e as tubulações de um modo geral. A intensidade desta corrosão é determinada pela taxa de agressividade do solo [1].

Quando uma tubulação é corroída, ocorrem furos nos tubos e o proprietário é imediatamente advertido da presença de problemas sérios de corrosão, permitindo providências imediatas para os reparos necessários. No caso dos pés das torres, entretanto, a primeira indicação visível da ocorrência de corrosão pode ser quando da queda de uma ou mais torres, por ocasião, por exemplo, de uma tempestade acompanhada de ventos fortes.

A galvanização das estruturas de aço dos pés das torres confere, normalmente, proteção razoável contra a corrosão pelo solo por vários anos, mas quando as torres se encontram em solos altamente corrosivos, ou onde existe aterramento elétrico ou contrapesos construídos com cobre nu, a galvanização torna-se ineficiente muito antes da torre alcançar o final do seu período de vida útil.

Revestimentos adicionais (tintas) são utilizados, muitas vezes, para reduzir a corrosão pelo solo, mas estão sempre sujeitos a danos mecânicos e normalmente possuem vida curta, não resolvendo o problema.

A proteção catódica com ânodos galvânicos (magnésio ou zinco), ou por corrente impressa, torna-se, então, uma solução simples, econômica, prática e eficiente, minimizando a corrosão pelo solo nas partes enterradas das bases das torres.

A proteção catódica por ânodos galvânicos, ou ânodos de sacrifício, para esses casos, são normalmente escolhidas quando se necessita de pouca quantidade de corrente para proteger a estrutura (revestimento de boa qualidade e estruturas de pequenas dimensões) e quando o solo possui baixa resistividade (máximo 6000 $\Omega \cdot \text{cm}$) [2].

A aspersão térmica (AT), ou “thermal spray”, é uma tecnologia que utiliza um grupo de processos nos quais materiais metálicos ou não-metálicos, finamente divididos, são depositados em condição fundida ou parcialmente fundida sobre um substrato preparado, formando um depósito aspergido [3,4,5]. Estes depósitos superficiais reduzem a perda de massa pela corrosão do solo, aumentando a vida útil das estruturas enterradas.

Para a seleção do revestimento e do processo de deposição a ser aplicado se faz, necessário conhecer as propriedades superficiais que a peça ou o componente deve ter em função do tipo de desgaste ou corrosão presente. Para se obter bons resultados na aspersão térmica, além de escolher adequadamente os materiais e processos, devem ser produzidos revestimentos aspergidos com alto grau de aderência e baixa porosidade.

Existem na literatura referências feitas à utilização do zinco - Zn e do alumínio - Al depositados por aspersão térmica - AT como camadas protetoras ao aço em meios atmosféricos marítimos, onde o Zn protege o aço pela ação sacrificial, e o Al pela formação de uma película protetora de óxido, sendo que, em alguns casos, a pintura é utilizada, para conferir ao revestimento maior resistência à corrosão [6,7]. Existem, também, informações de que as camadas de revestimento da liga AlZn depositadas no substrato, por aspersão térmica, além do mecanismo básico de proteção por barreira, possibilita a proteção catódica e passivação. A proteção catódica surge em condições onde o potencial de corrosão é mais ativo (mais negativo) que o substrato [8,9].

No entanto, neste trabalho de pesquisa será dada importância aos compósitos de pentóxido de nióbio/níquel, pentóxido de nióbio/cobre e pentóxido de nióbio/alumínio, aplicados por aspersão térmica em aço AISI 1020 e submetidos a processos corrosivos existentes nos solos. Estes revestimentos servem, principalmente, para controlar ou modificar o potencial de corrosão dos materiais e estruturas envolvidos no sistema de proteção.

O nióbio (Nb) está no grupo dos metais válvulas [10-12], junto ao tântalo, titânio e zircônio [13]; os quais formam espontaneamente um filme de óxido compacto, não poroso e estável, com baixa dissolução, o que confere ao metal base, alta resistência à corrosão em uma ampla variedade de meios [14].

Este filme de óxido pode ser o monóxido de nióbio (NbO), o dióxido de nióbio (NbO₂) ou ainda, o pentóxido de nióbio Nb₂O₅. O tipo de óxido formado vai depender das condições reacionais a que o metal está exposto [10].

O cobre (Cu) é largamente utilizado nas indústrias devido as suas propriedades de condutividade térmica e elétrica, boa maleabilidade, baixa corrosividade (ou resistência à corrosão) e excelente ductibilidade. Pode ser encontrado em vários sais minerais e compostos orgânicos, apresentando-se na natureza tanto na forma elementar como metálica [15].

O níquel (Ni) é um metal branco-prateado, dúctil, maleável, tem seu ponto de fusão em aproximadamente 1453 °C e possui grande resistência mecânica e à corrosão.

O alumínio (Al), apresenta um comportamento dual em água do mar, podendo apresentar-se como um material ativo ou passivo. A sua resistência à corrosão está estritamente relacionada à qualidade protetora da camada ou filme de óxido de alumínio formado na sua superfície (passivação). A qualidade da proteção depende das condições e do tipo em que é formado este filme de óxido [16].

1.2 – Objetivos

Em face ao anteriormente exposto, a presente pesquisa se desenvolveu na seguinte questão: Os compósitos de pentóxido de nióbio/níquel, pentóxido de nióbio/cobre e pentóxido de nióbio/alumínio, aplicados pelo processo “flame spraying – FS” de aspersão térmica produz uma camada de revestimento anticorrosivo capaz de melhorar significativamente a proteção contra a corrosão pelo solo em estruturas enterradas de linhas de transmissão?

O primeiro objetivo refere-se, portanto, à busca por uma resposta a esta questão. O segundo objetivo foi a deposição dos compósitos pelo processo “flame spraying” e sua caracterização. Estes objetivos foram atingidos pela realização das seguintes metas:

- Determinação das condições de aplicação dos compósitos para a aspersão térmica pelo processo de aspersão à chama (FS, “Flame Spraying”);
- Aplicação dos compósitos de pentóxido de nióbio/níquel, pentóxido de nióbio/cobre e pentóxido de nióbio/alumínio, na forma de pó, pelo processo de aspersão térmica à chama (FS, “Flame Spraying”) sobre o aço AISI 1020, para se obter na região da superfície que será enterrada, uma maior resistência à corrosão;
- Caracterização dos revestimentos obtidos pela: análise da fração de área de óxidos e poros, ensaio de microdureza Vickers, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de Raios-X (DRX), análise de composição química por fluorescência de Raios-X (EDX) e micro análise de energia dispersiva (EDS).
- Caracterização do solo por intermédio de ensaios físicos (granulometria simples, curva da resistividade em função da quantidade de água adicionada, capacidade de retenção de água)
- Caracterização do solo pelos ensaios eletroquímicos (determinação da condutividade no ponto de resistividade mínima do solo, determinação da sobretensão do hidrogênio, determinação da resistência de polarização linear)

- Caracterização do solo pelos ensaios químicos (preparação do extrato aquoso, pH do extrato aquoso, determinação da acidez total do solo, determinação de cloretos, determinação de sulfatos, determinação de bicarbonatos).
- Caracterização do solo pelo ensaio biológico de determinação do potencial redox.
- Avaliação da agressividade dos solos por intermédio dos critérios existentes na literatura (Trabanelli e/ou Steinrath; Starkey & White; Booth; Girard; Sobretenção do H_2 ; Stratfull; Dpto. Transp. USA).
- Caracterização dos revestimentos aspergidos sobre o aço AISI 1020 e do aço sem revestimento, pela aplicação da técnica eletroquímica da galvanostática com e sem queda ôhmica, tendo o solo como eletrólito.
- Determinação e classificação corrosiva do aço e dos revestimentos obtidos dos compósitos de pentóxido de nióbio/níquel, pentóxido de nióbio/cobre e pentóxido de nióbio/alumínio nos solos a partir do potencial de repouso.
- Determinação dos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio e do oxigênio.

Com base nas metas, o objetivo final deste estudo foi classificar os revestimentos dos compósitos de pentóxido de nióbio/níquel, pentóxido de nióbio/cobre e pentóxido de nióbio/alumínio, elegendo aquele com maior capacidade de proteção contra a corrosão nos solos.

1.3 - Organização

O texto foi organizado de tal maneira que o Capítulo 2 discorre sobre a revisão bibliográfica da aspersão térmica como técnica de revestimento, os tipos de corrosão pelo solo, os parâmetros para caracterização e classificação da corrosividade do solo e a fundamentação para os ensaios eletroquímicos. O Capítulo 3 trata dos materiais, ensaios e métodos de análise empregados em todas as etapas do trabalho experimental (procedimento experimental). O Capítulo 4 apresenta e discute todos os resultados obtidos a partir dos revestimentos e seu comportamento no solo estudado. Comentários finais e as

principais conclusões compõem o Capítulo 5, enquanto no Capítulo 6 são incluídas algumas sugestões para pesquisas futuras em torno do tema em estudo. O Capítulo 7 reúne, em ordem sequencial, todas as referências bibliográficas consultadas e, em seguida, são apresentados apêndices contendo os parâmetros para caracterização e classificação da corrosividade do solo e os parâmetros dos ensaios eletroquímicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - ASPERSÃO TÉRMICA

Dentre os diversos processos para a aplicação de revestimentos como cladeamento, imersão a quente, deposição a vácuo ou deposição química do vapor, a tecnologia de aspersão térmica vem surgindo nos últimos anos, (apesar dessa tecnologia existir há aproximadamente cem anos), como uma importante ferramenta de processamento, devido ao aparecimento de novas pistolas e novos materiais de consumo [17,18].

A aspersão térmica desenvolveu-se, a partir de 1910, tendo como seu precursor o engenheiro suíço M. U. Schoop, que apresentou o primeiro sistema de metalização [19].

Nesta época, foi desenvolvido um equipamento que empregava arames metálicos como matéria-prima, com alimentação uniforme pelo ar comprimido e fusão do metal por meio de chama a gás. Posteriores aperfeiçoamentos, nestes equipamentos, resultaram nas atuais pistolas de metalização.

A aspersão térmica é um processo que consiste na fusão do metal sólido por combustão ou arco elétrico que é então acelerado por um jato de gás de alta velocidade em forma de aerossol, com gotas de 0,5 - 100 μm de diâmetro. Quando as partículas líquidas (aerossol) colidem com a superfície, resfriam-se, solidificando-se de modo a formar uma camada de revestimento. As camadas depositadas se caracterizam por possuir uma estrutura lamelar com incrustação de óxido e um grau variável de porosidade e vazios [20].

As principais características dos revestimentos depositados por aspersão térmica estão apresentadas esquematicamente na Figura 1.

As primeiras aplicações foram por volta de 1910, como revestimento em pontes, estruturas marítimas e plantas de processamento químico, utilizando os processos de chama e arco elétrico. Por volta de 1930 surgiu o processo de aspersão por plasma, o que possibilitou a utilização de materiais de mais alto ponto de fusão, como por exemplo, os cerâmicos.

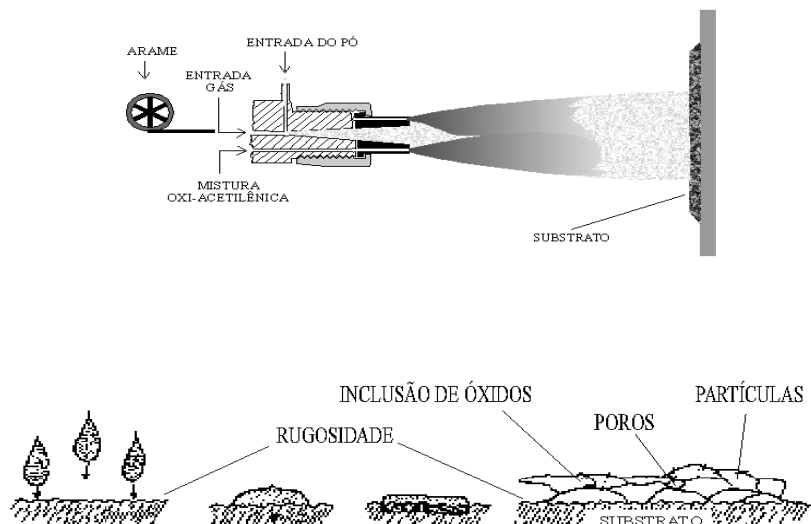


Figura 1 - Sequência esquemática da formação de camadas depositadas por aspersão térmica [20].

Polímeros, cerâmicos, metais refratários e auto-lubrificantes, além de novas famílias de supercondutores têm sido depositados por aspersão térmica sobre diversas classes de materiais de base, que vão desde os plásticos até os materiais metálicos. Outra aplicação tem sido observada na indústria ótica, como revestimento, utilizando óxidos que refletem ou absorvem luz, podendo ainda ser utilizados como condutores elétricos e térmicos (cobre e alumínio) [21-23].

2.2 - PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA NA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS

O processo de aspersão por chama, que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetilênico ou oxigênio-propano) é conhecido como “Flame Spraying – FS”. A variação na porcentagem da mistura de gases utilizados, interfere no aporte térmico fornecido à partícula a ser aspergida. No processo utilizado, o pó é alimentado no centro da tocha. Este pó é armazenado em um sistema pressurizado, o que garante a alimentação contínua. O gás nitrogênio sob pressão é utilizado para o transporte e aceleração da partícula pela zona de combustão, a qual depois de fundida se depositará sobre o substrato. O material aquecido impellido

contra o substrato pelo jato de nitrogênio, promove a deformação e a aderência das partículas, resultando numa fina camada de revestimento [23,24].

O “Flame Spray” é caracterizado por atingir velocidade de impacto de partículas na faixa de 30 a 180 m/s, temperaturas entre 2000 e 2800 °C, tensão de aderência média, porosidade entre 15 e 20% e 4 a 15% de óxidos [25].

Outro processo de aspersão por chama é o “High Velocity Oxy-Fuel Spraying – HVOF” que difere da aspersão FS na forma em que ocorre a combustão, uma vez que no processo HVOF a combustão é interna e os gases estão inicialmente submetidos a pressões muito superiores às conferidas pela combustão atmosférica devido à maior taxa de fluxo dos gases, 500 l/min (~1000 ft³/h) contra 100-250 l/min (~200-500 ft³/h) no processo a chama convencional [25].

A densidade do depósito depende do tipo de material e do método de deposição. As propriedades do depósito são determinadas pela espessura, temperatura e velocidade de deposição das gotas, que podem ser modificadas conforme a técnica utilizada.

As propriedades físicas e mecânicas do depósito são, normalmente, muito diferentes do material original. A estrutura resultante é de forma lamelar e não homogênea, apresentando normalmente baixa ductilidade e porosidade [5].

As menores velocidades de propulsão do processo FS, quando comparadas às daquelas dos processos HVOF, tendem a expor as partículas aspergidas a um “tempo de voo” mais longo no percurso entre o bico da pistola e o substrato. De acordo com essa situação provoca o surgimento de um maior teor de óxidos nos revestimentos.

Durante o resfriamento, esses óxidos, bem como as partículas que se apresentam no estado semi fundido, são responsáveis por um grau de porosidade mais elevado, uma vez que impede as partículas aspergidas subsequentes de preencherem adequadamente os interstícios criados a sua volta. Na interface revestimento/substrato, o mecanismo de aderência ocorre principalmente por meio de ancoragem mecânica, o que exige rigorosa limpeza prévia e uma rugosidade apropriada da superfície do substrato [26].

Neste trabalho será utilizado o processo FS por propiciar valores de aderência satisfatórios, que somados a sua versatilidade, custo relativamente baixo, fácil manutenção e obtenção de taxas de deposição relativamente altas,

justificam o seu uso bastante frequente na indústria. A Figura 2 demonstra o princípio básico de funcionamento do processo FS.

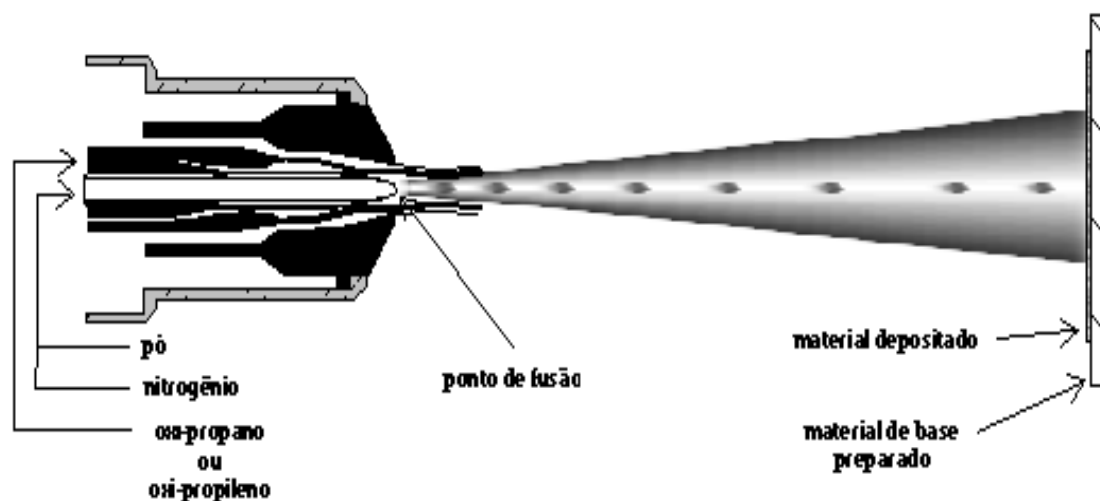


Figura 2 - Princípio básico de funcionamento do processo de aspersão térmica FS (pó).

2.3 - PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE PARA ASPERSÃO TÉRMICA

Para garantir a aderência adequada dos revestimentos ao substrato, deve-se preparar a superfície para permitir que as partículas projetadas no momento do impacto fiquem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais. Esta preparação da superfície consta de três etapas [27].

2.3.1 - LIMPEZA DO SUBSTRATO

O jateamento abrasivo é a técnica mais utilizada para a obtenção da limpeza e da rugosidade da superfície. Esta técnica consiste na propulsão de partículas abrasivas na direção do substrato a velocidades relativamente altas. As partículas abrasivas à base de Al_2O_3 , não contaminam a superfície e proporcionam uma rugosidade adequada e, por este motivo, são as que melhor se enquadram para este serviço [28].

Para selecionar de maneira correta o abrasivo mais adequado para determinado jateamento, deve-se considerar o tipo de substrato, a condição da superfície antes da limpeza, a técnica de jateamento abrasivo utilizada, os graus de limpeza e de rugosidade desejados com o jateamento e a reutilização ou não do abrasivo. Além disso, os abrasivos devem estar secos, limpos,

pontudos e cortantes, livres de óleo, graxa, umidade e outros contaminantes [29].

A forma das partículas do abrasivo também têm influência primordial na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares acarreta o arrancamento do material da superfície, originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material depositado, elevando a energia da base de ancoramento [20].

A norma ISO 8501-1 [30] especifica graus de preparação de superfície e entre os citados na norma, o grau Sa (limpeza por jateamento abrasivo) é o comumente utilizado na limpeza de superfícies antes da deposição metálica.

É importante ressaltar que o grau de limpeza da superfície deve ser mantido até o final da aspersão. Desta forma, é necessário que esteja protegida de contaminações provenientes do transporte, armazenamento e manuseio, pois do contrário ocorrerá recontaminação [5].

2.3.2 - RUGOSIDADE DO SUBSTRATO

Antes da aplicação do revestimento é necessário que a superfície passe pelo processo de texturização, que em geral já é obtida durante a limpeza, pelo jateamento abrasivo [5].

No Brasil é adotado o sistema da linha média conforme recomendado pela norma P-NB-13 da ABNT [31]. As medições tomam como base as medidas verticais, horizontais e proporcionais. Dentre as medidas de profundidade da rugosidade tem-se:

- desvio médio aritmético (R_a);
- altura das irregularidades de 10 pontos (R_z);
- altura máxima das irregularidades (R_y).

2.3.3- PRÉ-AQUECIMENTO DO SUBSTRATO

Outra atividade que deve tomar parte do processo de preparação da superfície de aspersão térmica é o pré-aquecimento do substrato, o qual tem como objetivo proporcionar a queima e a volatilização de graxas, óleos e umidade retidos junto à superfície do metal. Em outros casos, ele pode retardar

o resfriamento das partículas para melhorar o contato substrato / partícula e promover maior adesão mecânica entre as partículas e possíveis pontos de microsoldagem, caracterizando ligações mecânico/metalúrgicas. Todavia, cuidados devem ser tomados, pois altas temperaturas, por tempos longos, podem resultar na produção de espessas camadas de óxidos. Este pré-aquecimento pode ser feito por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica [20].

A determinação da temperatura de pré-aquecimento depende, ainda, das tensões térmicas residuais no revestimento, da natureza dos materiais do revestimento, do substrato e de suas propriedades físicas. O pré-aquecimento favorece a redução de tensões internas, que por sua vez influenciam na aderência do revestimento [32]. Quando as partículas aquecidas colidem com o substrato o seu resfriamento é muito rápido, acompanhado da contração do material depositado. O substrato por sua vez se dilata, por estar frio, ao absorver a energia térmica cedida pelas partículas, além daquela transferência pela chama da pistola de aspersão. Em função disso, ocorrem tensões contrárias na interfase substrato-revestimento, que podem ser reduzidas e melhor distribuídas quando o substrato é pré-aquecido. As temperaturas de pré-aquecimento recomendadas para a maioria dos revestimentos estão na faixa de 90 °C até 150 °C [33].

A influência do preaquecimento do substrato parece estar mais relacionada às primeiras camadas depositadas, pois, neste caso está ocorrendo o contato entre o material aspergido e o substrato. Além disso, após as primeiras camadas ocorre a estabilização da temperatura do revestimento e do substrato pré aquecido, devido ao calor imposto pelas partículas já depositadas [34].

2.4 - CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

Os revestimentos aspergidos são formados por depósitos de sucessivas camadas de gotículas líquidas que se achatam e solidificam, resultando em uma macroestrutura conhecida como lamelar ou lenticular. Quando do impacto das partículas aquecidas e aceleradas sobre o substrato, estas se achatam na

forma de pequenas “panquecas”. Ao incidirem sobre o substrato, essas pequenas “panquecas” se resfriam a uma velocidade extremamente alta e se ancoram mecanicamente nas irregularidades da superfície. Uma estrutura típica de revestimentos aspergidos é constituída de lamelas do material aspergido entremeada de inclusões de óxidos, micro trincas, partículas sólidas e porosidade/vazios. Uma maior ou menor quantidade desses defeitos influenciará diretamente nas propriedades do revestimento [5].

No impacto com o substrato ou com o próprio revestimento, as partículas aspergidas podem estar total ou parcialmente líquidas. Isto porque, na prática, um mesmo jato resulta em uma ampla faixa de distribuição de velocidades e temperaturas. No impacto, as partículas sólidas irão rebater ou serão aprisionadas, formando ligações fracas com o resto do revestimento. Este é um dos motivos porque os parâmetros de aspersão, para a maioria dos métodos de deposição, devem ser otimizados de tal forma que a grande maioria das partículas seja fundida no jato [5].

2.4.1 – ADERÊNCIA

Denomina-se aderência neste trabalho, a capacidade do revestimento de resistir ao arrancamento quando solicitado em tração, isto é, a adesão entre as partículas e o substrato e a coesão entre as partículas das várias camadas sobrepostas. Ao serem projetadas as partículas se alojam na superfície rugosa e ao se solidificarem se contraem, fornecendo a força necessária para a ancoragem mecânica. Os valores obtidos de aderência são indicativos da otimização dos mecanismos que atuam entre as partículas e/ou substrato [35].

Uma grande quantidade de testes pode ser usada para avaliar a aderência de um revestimento aplicado por aspersão térmica. Atualmente, o ensaio mais utilizado é o de tração “*Pull-off test*”. Este método é baseado na aplicação de uma força trativa crescente perpendicularmente ao plano da interface revestimento/substrato, até que ocorra a falha. Para a aplicação da força trativa é necessário a utilização de adesivo apropriado entre a face revestida do corpo-de-prova e a face de um corpo extrator. Para que o ensaio tenha validade, a resistência do adesivo deve ser no mínimo igual à aderência

entre o revestimento e o substrato que se pretende medir [26]. Na Figura 3 mostra um esquema básico do ensaio de aderência.

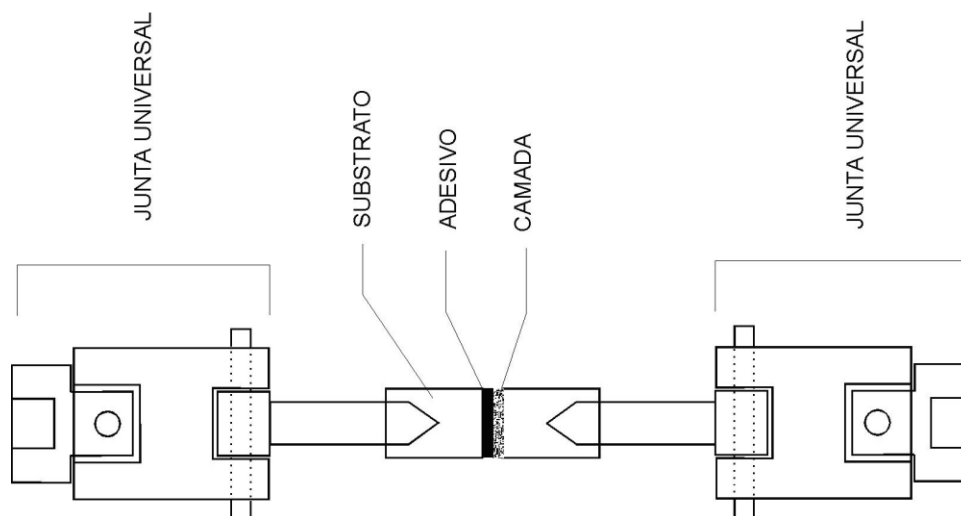


Figura 3 - Arranjo básico de um ensaio de aderência [20].

Uma alternativa para medir a aderência é a realização de ensaios de dobramento. Este ensaio consiste no dobramento do corpo-de-prova, até atingir 180°, apoiado em cutelos ou livre. Para realizar o teste de dobramento, amostras com o mesmo material e com as mesmas condições de aspersão devem ser confeccionadas. A ocorrência de trincas ou desprendimento do revestimento fornece um valor relativo da ductilidade, permitindo a comparação de materiais e processos de deposição. As superfícies testadas podem ser analisadas tanto a olho nu, como com a utilização de uma lupa com 10 vezes de aumento [36].

2.4.2 – POROSIDADE

Como os revestimentos obtidos por aspersão térmica são formados por superposição de partículas deformadas perpendicularmente à superfície, eles apresentam um alto grau de porosidade. Esta porosidade consiste tanto em cavidades isoladas, como em cavidades interconectadas capazes de permitir que líquidos e até gases penetrem até o substrato, tal fato constitui um grave

problema, pois a penetração de espécies agressivas irá acelerar o processo de degradação do revestimento.

A porosidade pode ser benéfica em aplicações na tribologia, pela retenção do filme de óleo lubrificante e também em revestimentos em implantes biomédicos.

Vazios presentes entre o substrato e o revestimento também podem ocorrer. A porosidade que expõe o substrato é conhecida como permeabilidade. A porosidade é função do tipo de pistola utilizada e das condições de operação. Normalmente, depósitos obtidos com pós-metálicos são mais porosos, devido ao grande número de partículas sólidas incorporadas, isto ocorre, por exemplo, quando algumas partículas metálicas não se fundem ao passar na pistola ou solidificam durante o trajeto do bico da pistola até a superfície do substrato [37].

Apesar de não existir um consenso de opiniões com relação aos mecanismos de porosidade, existe um entendimento comum de que a porosidade precisa ser controlada pela seleção de parâmetros de aspersão apropriados. Por exemplo, os controles da temperatura e da velocidade das partículas durante o processo de aspersão térmica estão diretamente relacionados ao mecanismo de deformação da lamela no impacto com o substrato ou com outras lamelas e com formação de porosidades [38].

2.4.3 – OXIDAÇÃO DAS PARTÍCULAS

Inclusões de óxidos em revestimentos metálicos são geralmente vistas como fases escuras e alongadas que podem ser observadas na seção transversal do revestimento, paralelas ao substrato. Óxidos são produzidos pela interação partícula aspergida / atmosfera e/ou pelo aquecimento da superfície do revestimento durante a deposição. O progressivo aumento da velocidade das partículas conduz a diferentes taxas de oxidação, devido à interação entre as partículas quentes com o ambiente, geralmente ar, fazendo com que a superfície das partículas sejam cobertas por filmes de óxidos.

Na deposição do alumínio, por exemplo, quando as partículas espalham-se no impacto com o substrato ou com camadas já formadas de revestimento,

a superfície do filme de óxido rompe e eles tornam-se parte do depósito como gotículas solidificadas entre as camadas [39,40].

As inclusões de óxidos aumentam a dureza do revestimento e isto pode gerar revestimentos frágeis, pois óxidos fraturam facilmente. Caso o teor de óxidos seja elevado, pode haver uma dificuldade de coesão entre as camadas depositadas, provocando uma diminuição da força coesiva do revestimento. Desta forma, inclusões de porcentagem elevadas de óxidos são normalmente consideradas prejudiciais às propriedades dos revestimentos, pois diminuem a adesão / coesão e aumentam a porosidade do revestimento. Por outro lado, em algumas aplicações, inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência ao desgaste, a corrosão e diminuição da condutividade térmica [39,40].

2.5 - SUBSTRATO

As escolhas de materiais para determinada aplicação em engenharia não são selecionadas apenas com base em suas propriedades mecânicas que dependam do volume como um todo, mas, também, com base nas características de sua superfície. Isto é especialmente verdade em componentes que devem apresentar elevada resistência à corrosão em ambientes desfavoráveis, pois na maioria dos casos é na superfície de contato entre os materiais que o processo corrosivo se inicia.

As superfícies podem requerer tratamentos superficiais, para que possam garantir uma melhora nas propriedades superficiais. Esses tratamentos superficiais podem causar alterações nessas superfícies [41]. Recobrimentos são outras formas de tratamento superficial, na qual a proteção do volume de material é dada por uma camada protetora de outro material apresentando propriedades superiores ao do substrato.

No início de seu desenvolvimento, a aspersão térmica ficou restrita à deposição de revestimentos a base de zinco (Zn) e alumínio (Al) resistente à corrosão, seguida, mais tarde, pela aplicação de revestimentos de metal duro.

Durante os anos 50, o uso de novos materiais refratários intensificou-se bastante, principalmente em virtude de exigências impostas pelo desenvolvimento da indústria aeroespacial, o que permitiu o surgimento de

novos processos de aspersão. Estudos dos fundamentos físicos relacionados aos processos de aspersão térmica só foram iniciados nos anos 60 e, finalmente, ao longo das últimas décadas, a aspersão térmica tornou-se uma técnica industrial amplamente reconhecida e que tornou abrangente, os campos para aplicação industrial dos revestimentos aspergidos [42].

2.6 – REVESTIMENTOS

No revestimento as características inerentes às técnicas de aspersão térmica tais como: densidade, aderência, porosidade do revestimento entre outras, são afetadas pela concepção de cada processo, por suas cinéticas e potenciais térmicos [43].

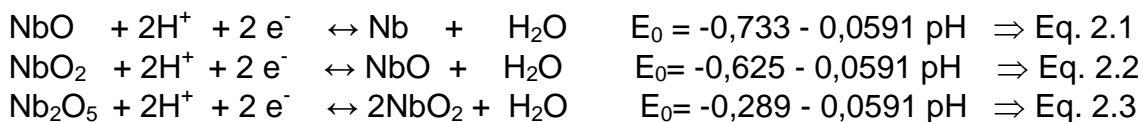
O revestimento aplicado pela técnica de aspersão térmica é largamente utilizado para aumentar a resistência a vários tipos de desgastes tais como: abrasão, fricção, corrosão, além de conferir propriedades elétricas e/ou térmicas superiores ao do metal sem revestimento, através da utilização de ligas cerâmicas e/ou materiais tais como, Mo,Nb,Ti,Al,Cu, intermetálicos, Ni,Mn, entre outros.

2.7- CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS PARA O REVESTIMENTO

2.7.1 NIÓBIO

A característica de baixa reatividade do metal nióbio com a maioria dos agentes químicos se deve à formação de um filme passivante do tipo Nb_2O_5 sobre o metal. Reagentes químicos que possam remover este filme podem atacar o nióbio metálico. O nióbio, em toda faixa de pH, apresenta característica de ficar recoberto com uma camada de óxido e, por este motivo, a sua resistência à corrosão depende, intrinsecamente, das propriedades do filme formado.

A espessura do filme é da ordem de nanômetros e são formados de acordo com as reações [44].



O pentóxido de nióbio é uma substância termodinamicamente estável, em presença de água, soluções de ácidos não complexos, alcalinas e neutras, todavia, o mesmo pode ser atacado por ácido hidrofúorídrico concentrado. O diagrama de equilíbrio do sistema água-nióbio a 25°C (Figura 4), demonstra este fato [45].

E(V) vs H₂

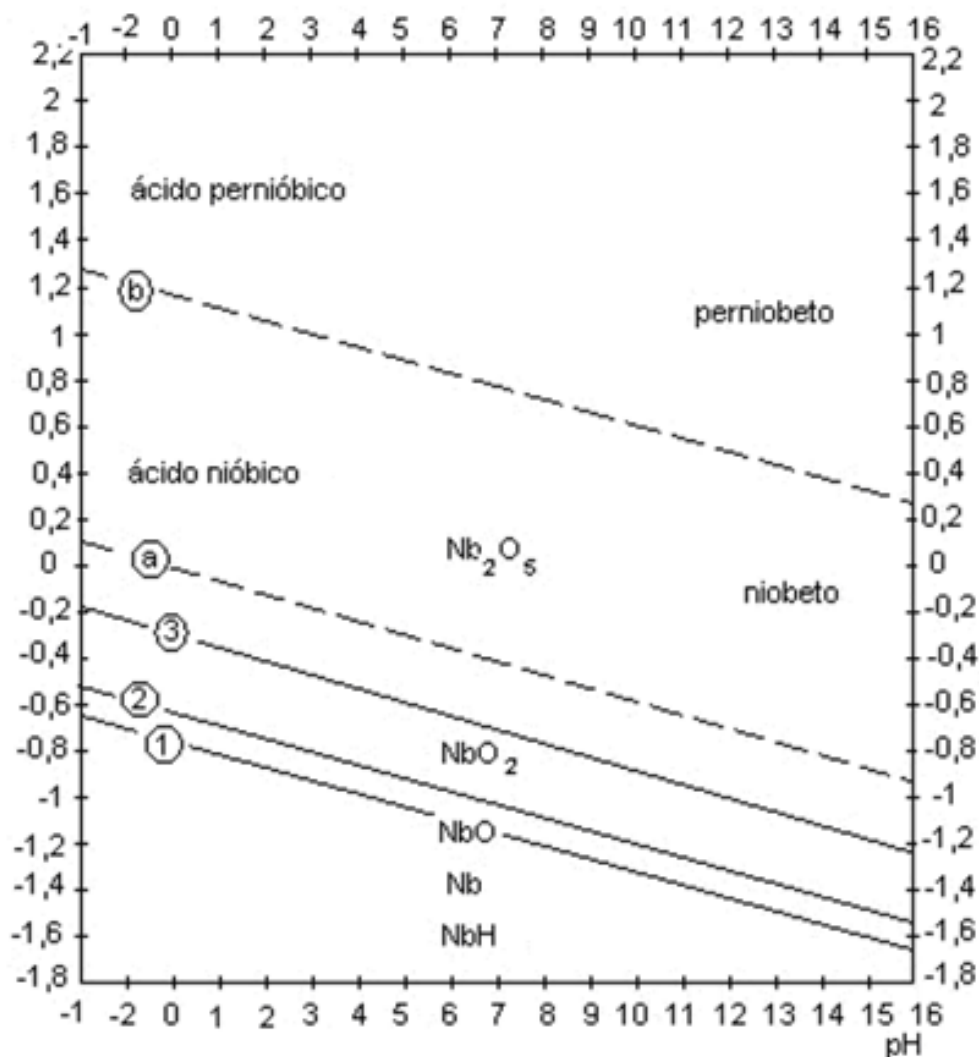


Figura 4 - Diagrama de equilíbrio potencial versus pH para o sistema nióbio-água, a 25°C [46]

Pela análise do diagrama se verifica que o NbO é termodinamicamente instável na presença de água em toda faixa de pH, com tendência a decompor

a água com liberação de hidrogênio e formação de óxidos superiores. Também, o NbO_2 é termodinamicamente instável e nas mesmas condições que o NbO , decompõe a água com a formação de Nb_2O_5 . As substâncias formadas, NbO e NbO_2 , apresentam estabilidade abaixo da linha de equilíbrio do H_2/H^+ (a), conforme se observa na Figura 4.

O único óxido estável em água é o Nb_2O_5 , mas em pH altos dissolve-se com a formação de niobatos (NbO_3^-). Estes niobatos, em meios ácidos, precipitam formando ácido nióbico que é o Nb_2O_5 com diferentes níveis de hidratação. Conforme se observa na Figura 4, abaixo da linha de equilíbrio do O_2/OH^- (b).

2.7.2 – COBRE - NÍQUEL - ALUMÍNIO

O cobre e suas ligas são largamente usados em diversos ambientes e aplicações por causa de sua excelente resistência à corrosão. O cobre corrói, a taxas desprezíveis, em meios não poluídos, tais como: ar atmosférico, água e ácidos desaerados não oxidantes. As ligas de cobre resistem a diversas soluções salinas, alcalinas e orgânicas. Entretanto, o cobre é suscetível a um ataque mais rápido quando exposto a ácidos oxidantes, compostos sulfurosos e amônia (NH_3).

A resistência do cobre a soluções ácidas depende principalmente da severidade das condições oxidantes. Reações entre cobre e enxofre ou sulfetos para formar sulfeto de cobre (CuS ou Cu_2S) geralmente torna impeditiva a utilização do cobre e ligas de cobre em ambientes que contenham certas espécies sulfurosas [47-49].

O cobre possui resistência à corrosão para algumas soluções ácidas, desaeradas e não oxidantes, algumas soluções alcalinas diluídas (NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3), alguns sais solúveis (KMnO_4 , K_2CrO_4 , Na_2ClO_3) e soluções desaeradas, estagnadas de sulfatos, nitratos, cloretos.

O níquel possui resistência à corrosão para algumas soluções ácidas não oxidantes e diluídas, algumas soluções alcalinas (NaOH , KOH , LiOH e NH_4OH < 1%), e a uma grande maioria de sais solúveis não oxidantes, além de NaClO_4 e KMnO_4 em temperatura ambiente.

O alumínio metálico possui resistência à corrosão para algumas soluções ácidas em temperatura ambiente (ácido acético; ácido cítrico; ácido tartárico; ácido bórico), algumas soluções alcalinas NH_4OH ($> 10\% < 50^\circ\text{C}$); $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; Na_2SiO_3 ($10\% < 50^\circ\text{C}$) e sais solúveis (sulfetos, nitretos, fosfatos e acetatos de NH_4 , Na, K, Ca, Ba, Mg, Mn, Zn, Cd, Al).

Em face do anteriormente exposto, observa-se que cada material tem características de resistência à corrosão em meios corrosivos distintos, além das zonas de imunidade, passivação e corrosão especificada pelo seu diagrama de Pourbaix. Portanto, o composto pentóxido de nióbio + níquel metálico, pentóxido de nióbio + cobre metálico e pentóxido de nióbio + alumínio metálico, aspergido pelo processo “flame spraying”, pode propiciar um aumento da imunidade e passivação do substrato revestido por estes. Esses compósitos aspergidos podem ser eficazes em um número maior de solos, minimizando o processo corrosão.

2.8 - CORROSÃO PELO SOLO

2.8.1- CORROSÃO DEVIDO A AGENTES EXTERNOS

2.8.1.1 - CORROSÃO GALVÂNICA

Denomina-se de corrosão galvânica o processo corrosivo resultante do contato elétrico de materiais dissimilares, em presença de um eletrólito [50].

No caso do solo como meio corrosivo, a corrosão galvânica em pés de torres de aço-carbono, pode ser ocasionada, mais frequentemente, pelas malhas de aterramento de cobre. O objetivo dessas malhas de aterramento é fornecer um caminho de baixa resistência para a condução de corrente elétrica para a terra, visando à segurança tanto do ser humano, como dos equipamentos. Porém, a malha de aterramento pode se comportar como cátodo em relação ao aço-carbono, se esse aterramento for conectado ao pé enterrado da torre. A estrutura metálica enterrada terá corrosão galvânica.

2.8.1.2 - CORRENTE DE INTERFERÊNCIA

2.8.1.2.1 - CORRENTE ALTERNADA

Em relação à corrosão por corrente alternada, esta é, na maioria das vezes, de forma localizada, o que deixa a situação bem agravante. Existe uma densidade de corrente alternada crítica, onde abaixo dela a corrosão é desprezível ($80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Para solos com alta resistividade, a zona de influência fica limitada a pequenas distâncias, porém, para solos com baixa resistividade, a zona de influência é maior [51].

Alguns dutos instalados em corredores com linhas de transmissão elétrica e submetidos à proteção catódica vêm apresentando problemas de corrosão, sendo esta corrosão atribuída à corrente alternada – AC (alternating current) oriunda de interferências de linhas de transmissão de alta tensão e/ou sistemas de distribuição de energia elétrica. São muitos os critérios adotados pela literatura para avaliar a probabilidade de corrosão por corrente AC. Os problemas vêm sendo atribuídos a diversos fatores: densidade de corrente alternada, razão AC/DC (DC – Direct Current – Corrente Contínua), frequência AC, resistividade do solo, temperatura, pH e tamanho da área do defeito do revestimento [52].

2.8.1.2.2 - CORRENTE CONTÍNUA

a) DUTOS COM PROTEÇÃO CATÓDICA

Os pés de torres, assim como as tubulações enterradas, tais como, oleodutos, gasodutos e adutoras estão frequentemente sujeitas à interferência de correntes ocasionadas por potenciais externos que abandonam o seu circuito normal para fluir pelo solo. Essas correntes, também conhecidas como correntes de fuga, quando atingem a estrutura metálica enterrada podem ocasionar severa corrosão.

Essa corrosão ocorre na área onde as correntes de fuga abandonam as instalações atingidas. Como as grandezas dessas correntes são maiores que

as originadas na própria estrutura metálica, a corrosão verificada pode ser muito rápida [48].

Ao longo dos anos, têm-se constatado o risco da corrosão eletrolítica em estruturas metálicas enterradas por correntes de fuga [53, 54,55].

b) FERROVIAS ELETRIFICADAS

A corrosão eletrolítica é um problema extremamente grave que acelera os processos de corrosão. Esse tipo de corrosão é consequência da existência de correntes elétricas estranhas (corrente contínua) no solo em que passa a tubulação. Essas correntes, cuja existência independe de quaisquer dissimilaridades dos materiais metálicos, dos solos ou das águas, podem ser oriundas de várias fontes, sendo as mais danosas e comuns, na prática, as provenientes das ferrovias eletrificadas em corrente contínua. Nesses casos, a parte da tubulação que é corroída funciona como ânodo ativo de uma cuba eletrolítica, rigorosamente de acordo com a Lei de Faraday da Eletrólise, onde o peso teórico do material destruído é proporcional à intensidade de corrente (Ampères), ao tempo de descarga para o solo (segundos) e ao Equivalente Eletroquímico do metal em causa (gramas/Coulomb) [56].

Quando há presença de corrente de interferência, a polarização catódica da estrutura é extremamente dificultada. A corrosão por corrente de fuga, também pode estar associada a tubulações de gasoduto ou oleodutos enterrados contendo proteção catódica, ou proximidades de malha de terra de subestações, ou linhas de transmissão adjacentes.

2.8.2 - CORROSÃO POR AERAÇÃO DIFERENCIAL

A formação da pilha de aeração diferencial se dá em razão da porosidade dos solos, que podem ter diferentes teores de oxigênio nos mesmos [48]. Assim, por exemplo, solos argilosos se apresentam menos aerados do que solos calcários ou arenosos. Nos pés de torres esse tipo de corrosão pode ocorrer na interface solo/ar, pois se encontram em contato com um gradiente de concentração de oxigênio e a corrosão acontece na região menos aerada.

2.8.2.1 MACRO PILHA DE CORROSÃO DEVIDO À DIFERENÇA DE RESISTIVIDADE DO SOLO

Solos heterogêneos podem estabelecer células de corrosão. O potencial do metal varia ao longo do percurso, devido à composição do eletrólito. As torres de linhas de transmissão estão localizadas em regiões onde o terreno apresenta altas resistividades (regiões catódicas) e em brejos (regiões anódicas). As macro-pilhas coexistem, pelo fato do cabo para-raios estar conectado em todas as torres existentes na linha de transmissão.

Esta corrosão é muito comum devido à variação da resistividade do solo de uma torre para outra. Nestas condições, uma linha de transmissão pode ser vista como várias pilhas eletroquímicas em série. Na região do solo de menor resistividade, as reações eletroquímicas estão facilitadas em comparação com as regiões de maior resistividade, portanto na região de brejo a torre funciona como ânodo [50].

2.8.3 CORROSÃO ESPECÍFICA DO SOLO

2.8.3.1 - ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA CORROSÃO PELO SOLO

O solo constitui-se numa mistura de compostos minerais e orgânicos, formados pela ação de agentes físicos, químicos e biológicos inicialmente sobre rocha primária [57].

O solo é uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, os quais são formados por materiais minerais e orgânicos, que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do planeta [58].

Designa-se genericamente de corrosão pelo solo aos processos corrosivos observados em estruturas enterradas. Estas estruturas são, normalmente, tubulações, pés de torres, cabos de transmissão de energia e de telecomunicações, tanques enterrados e outros. A Figura 5 demonstra a estrutura de pé de torre com processo corrosivo acentuado.

A intensidade da corrosão pelo solo depende do teor de umidade, da composição química e do pH do próprio solo. Na prática de corrosão, utiliza-se

comumente o valor da resistência elétrica do solo como índice de sua agressividade (vide item 2.8.3.3.2). Um solo de resistência baixa é mais agressivo, possui umidade permanente e sais minerais dissolvidos, enquanto que, um solo de resistividade elevada é menos agressivo e possui menos umidade e sais minerais dissolvidos [59].



Figura 5 - Estrutura de pé de torre com processo corrosivo acentuado no interior do estado do Paraná.

A natureza do solo é o fator que mais influencia a velocidade de corrosão dos materiais enterrados. Este pode ser considerado como um dos meios corrosivos mais complexos, pois sua natureza pode ser influenciada por diversas variáveis, [48]:

- permeabilidade do solo: os mais permeáveis permitem maior aeração de estrutura e, conseqüentemente maior taxa de corrosão devido ao gradiente de concentração de oxigênio existente na região;
- presença de bactérias: certos tipos de bactérias podem acelerar os processos corrosivos, em condições particulares;
- presença de poluentes: os poluentes, de um modo geral, podem tornar o solo mais agressivo.

A ação corrosiva pode ser originada por uma dessas variáveis, mas, normalmente, ocorre a combinação das mesmas, acelerando o processo corrosivo. Por isso há uma preocupação em correlacionar os dados de perdas de massa com fatores externos e com parâmetros biológicos, físico-químicos e eletroquímicos de solos.

A corrosão de estruturas enterradas pode ser causada tanto pelas propriedades físico-químicas, eletroquímicas e biológicas do solo (agressividade específica) como por fatores externos que interferem no processo de corrosão (agressividade relativa).

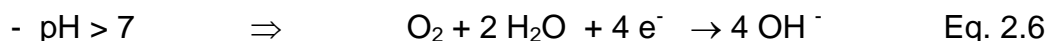
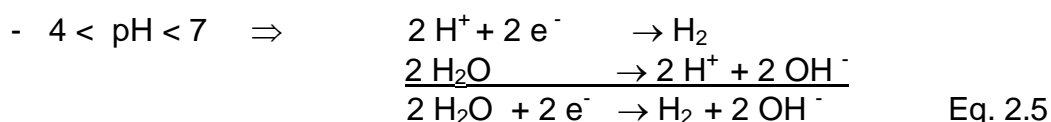
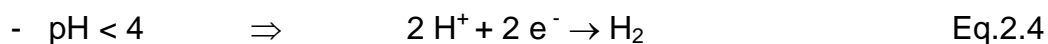
Dentre os fatores externos, os de maior importância são as correntes de fuga e a presença de metais dissimilares em contato. No primeiro caso, a avaliação das correntes pode ser feita utilizando-se a medição do potencial de corrosão. No segundo caso, a avaliação deverá ser feita por meio de inspeção local ou de análise dos dados de projeto sobre os materiais utilizados.

A agressividade específica por sua vez, está intimamente ligada às propriedades locais do solo, tais como: resistividade elétrica, teor de umidade, acidez ou alcalinidade, permeabilidade, presença de sais solúveis, microorganismos e outras. Estes fatores atuam de forma conjunta e assim, a corrosividade dos solos não deve ser avaliada com base em propriedades isoladas [60].

2.8.3.2 - ELEMENTOS DE CORROSÃO

As principais reações que caracterizam a corrosão de fundações tipo grelhas (pés de torres) de aço em solos é a dissolução anódica do aço e a redução catódica do hidrogênio e/ou oxigênio. Portanto, a corrosão pode estar relacionada com a polarização anódica, catódica e com a resistência do solo. Para solos de altas resistividades, o potencial de corrosão do aço está próximo da zona de imunidade do ferro. Neste caso a taxa de corrosão é pequena.

As reações características da corrosão em solos de fundações tipo grelhas estão descritas na sequência:



A presença de gases, provenientes da atmosfera, como oxigênio, dióxido de carbono, gás sulfídrico, óxidos de enxofre e de nitrogênio, podem acelerar o processo corrosivo. O oxigênio é um gás que quando presente no solo apresenta uma ação aceleradora em relação à corrosão, pois reduz na área catódica. Então, nesse caso, pode-se afirmar que solos pouco ou não-aerados apresentam menor taxa de corrosão. Essa afirmativa estará correta desde que:

- Não se tenha a presença de bactérias anaeróbicas, o que significaria um aumento na taxa de corrosão nos solos pouco ou não-aerados.

- Não haja a possibilidade da formação de uma pilha de aeração diferencial, ou de oxigenação diferencial, onde a área menos aerada é a anódica.

A aeração pode afetar a corrosão pelo solo não somente pela ação direta do oxigênio, na formação dos produtos de corrosão como, também, indiretamente, pela reação do oxigênio com agentes orgânicos complexantes, diminuindo a possibilidade de estimulação das células de ação local [61].

Havendo uma diferença de aeração, cria-se a pilha de aeração diferencial ou oxigenação diferencial, na qual a área anódica, onde ocorre a corrosão, será a menos aerada [62]. Esse tipo de corrosão pode aparecer quando:

- Em solos de diferentes teores de água e de oxigênio. A corrosão vai se processar com mais intensidade na área menos aerada;

- Instalações parcialmente enterradas – as áreas menos aeradas são aquelas abaixo da superfície do solo, a alguns centímetros dessa superfície.

- Estruturas com parte enterrada em solo argiloso e parte em solo arenoso – a parte corroída será aquela colocada em meio argiloso, por ser menos aerada, conforme prediz a teoria da corrosão por aeração diferencial.

2.8.3.3 - PARÂMETROS FÍSICOS RELACIONADOS COM A CORROSÃO PELO SOLO

2.8.3.3.1 - UMIDADE

A umidade é importante no estudo da corrosividade do solo, porque há uma relação inversa da umidade com a resistividade. Para solos mais úmidos, há um decréscimo da resistividade, criando condições para a corrente fluir em seu meio. O aumento da condutividade do solo pode ocorrer mesmo na ausência de chuvas, porque este atua higroscopicamente em uma umidade relativa superior a 75% [63].

Nas regiões onde a umidade relativa do ar é elevada, o solo tende a manter a umidade por mais tempo, pois será menor a possibilidade de evaporação da água contida em seu meio. Entretanto, nas regiões em que os ventos são mais intensos, ocorrerá uma maior evaporação, o que corresponderia à existência de solos menos corrosivos.

A quantidade de água presente no solo pode ser determinada por vários métodos. A menor corrosão ocorre quando a relação de mistura é menor que 20% (pequena quantidade de água), ou maior que 80% (menor quantidade de oxigênio) [64].

2.8.3.3.2 RESISTIVIDADE

Um solo que tem como característica a umidade permanente e a presença de sais solúveis apresentam baixa resistividade (alta condutividade) elétrica, o que favorece o processo eletroquímico implicando em aumento de sua agressividade [50]. Na prática de corrosão, utiliza-se comumente o valor de resistividade elétrica do solo como índice de sua agressividade. A Tabela 1 relaciona a resistividade elétrica com o grau de agressividade do solo [65].

Tabela 1 - Relação entre resistividade elétrica com o grau de agressividade do solo.

Resistividade Elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Grau de Agressividade
<1.000	Extremamente agressivo
1.000 - 2.000	Fortemente agressivo
2.000 – 3.500	Moderadamente agressivo
3.500 – 5.000	Pouco agressivo
5.000 – 10.000	Ligeiramente agressivo
>10.000	Não-agressivo

2.8.3.3.3 CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA

A capacidade de retenção de água (CR_{H_2O}) representa a umidade que o solo terá, na sua maior parte do tempo, pois este fator está relacionado com a penetração de água no solo pelo efeito de capilaridade. Assim, a resistividade nessa porcentagem é a resistividade mais representativa do solo [66, 67].

2.8.3.4 - PARÂMETROS QUÍMICOS RELACIONADOS COM A CORROSÃO PELO SOLO

2.8.3.4.1 - pH

O pH refere-se à quantidade de íons-hidrogênio contida na solução. Solos ácidos têm excesso de íons H^+ sobre íons OH^- , e nos solos alcalinos o inverso. A concentração relativa desses dois íons exerce influência no processo corrosivo dos equipamentos metálicos enterrados [68]. Solos com pH inferior a 5 podem contribuir para uma corrosão severa e uma rápida deterioração dos metais expostos. Solos com pH entre 6,5 e 7,5 em condições de ausência de oxigênio e que possuem bactérias redutoras de sulfato promovem corrosão microbiológica nos metais. Solos com pH acima de 8 (alcalinos ou calcários) contêm altas concentrações de sais dissolvidos resultando numa baixa resistividade. Solos alcalinos têm elevados teores de

sódio e potássio, enquanto que os solos calcários possuem cálcio e magnésio [69].

A água da chuva é naturalmente ácida em maior ou menor intensidade, pois o ar atmosférico contém, além de nitrogênio, oxigênio e argônio, pequenas quantidades de gás carbônico (CO_2), que reage com a água da chuva, produzindo o ácido carbônico (H_2CO_3), que em parte ioniza-se formando o íon hidrogênio (H_3O^+) e o íon hidrogeno-carbonato (HCO_3^-), e em parte volta a formar água e gás carbônico.

A maior parte dos solos, devido à intensa lixiviação propiciada pela chuva e pelo clima quente e úmido, torna-se ácido. Essa acidez total elevada pode acelerar o processo corrosivo em peças de aço-carbono enterradas. A chuva ácida é um fenômeno que influencia o valor do pH do solo. A água dessas chuvas vai penetrar no solo, causando a redução do valor do pH e da resistividade elétrica do solo, acelerando, portanto, o processo corrosivo dos materiais metálicos enterrados.

2.8.3.4.2 - ACIDEZ TOTAL

O desenvolvimento da acidez do solo é um resultado de um processo natural do clima sob condições de umidade, ou seja, em regiões com chuva moderada não há acúmulo de sais solúveis. Entretanto, em regiões chuvosas, há praticamente a remoção de sais solúveis e de bases absorvedoras presentes em materiais coloidais do solo. Esta remoção, resulta no aumento da acidez do solo [70].

Os solos podem ser naturalmente ácidos devido à própria pobreza em bases do material de origem, ou a processos de formação que favorecem a remoção de elementos básicos como K, Ca, Mg, Na, etc. Em qualquer caso, a acidificação se inicia, ou se acentua devido à remoção de bases da superfície dos colóides do solo [71].

Em solos de alta acidez existe a tendência de formação de produtos de corrosão solúveis, sendo que, à medida que se diminui a acidez aumenta a tendência de precipitação de compostos insolúveis capazes de formar uma barreira protetora. Isto é particularmente significativo para os metais ferrosos. A maioria dos ácidos presentes nos solos são fracamente dissociáveis, logo o

valor do pH nem sempre é um indicativo da capacidade de prevenção da formação de compostos insolúveis por parte dos ácidos presente no solo.

2.8.3.4.3 - CLORETOS

Aços enterrados em solos com alto teor de cloretos, forma cloreto ferroso que, por ser solúvel, não oferece proteção e, mesmo em baixas concentrações, pode causar ativação do processo de corrosão [72].

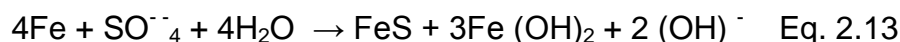
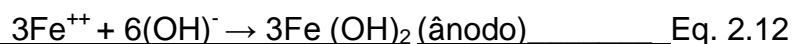
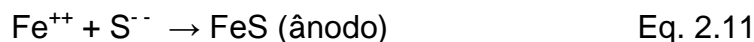
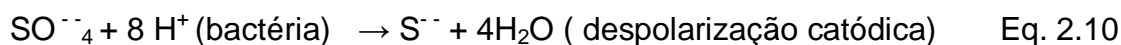
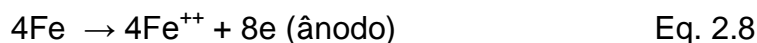
A quantidade de cloretos está relacionada com a condutividade do solo, pois quanto maior a quantidade de cloretos, maior a corrosividade do solo.

A presença de íons cloreto favorece o abaixamento do pH devido à formação do HCl, provocando fragilização por hidrogênio, abaixando a resistividade e facilitando o fluxo de correntes que favorece o processo de corrosão [73], desta maneira é importante sua determinação.

2.8.3.4.4 - SULFATOS

Íons sulfato no solo são frequentemente associados à presença de matéria orgânica. Estes íons são agressivos devido à formação de FeSO_4 que é solúvel. Além disso, o sulfato serve como nutriente para bactérias redutoras de sulfato (BRS) que, se presentes, aumentam significativamente a taxa de corrosão do aço [74]. A “Canadian Energy Pipeline Association” [75] informa em relatórios técnicos que em condições de solo anaeróbicos, bactérias redutoras de sulfato reduzem o sulfato do solo a H_2S , não permitindo que o hidrogênio atômico (H^+) se transforme em hidrogênio molecular (H_2) na superfície do duto. Com isso, na presença de H_2S , o hidrogênio atômico penetra no metal, devido seu pequeno volume atômico e, ao difundir-se na malha cristalina, pode modificar as propriedades mecânicas do aço e causar fraturas frágeis e altamente danosas.

A teoria de despolarização catódica desenvolvida por, von WOLZOGEN KUHR e van DER VLUGT [76], na área de bactérias anaeróbicas, relativos ao consumo de H_2 catódico pelas bactérias redutoras de sulfato, com consequente despolarização do cátodo, estão relacionados segundo as reações a seguir:



Em função dos critérios de polarização da corrosão pela ação do sulfeto, considerado um ácido fraco, conjugado à acidez, o H_2S dissocia-se suficientemente para produzir pH próximo de 4,0 em soluções saturadas. Com base no diagrama de Pourbaix [46] verifica-se que a faixa de pH entre 4,0 a 6,0 e potencial repouso entre 0 e 400 mV, é possível encontrar-se em equilíbrio espécies aniônicas como: H_2S (gás), H_2S (aquoso), e SO_4^{--} (em potenciais mais oxidantes) e o enxofre elementar (S^0) [77].

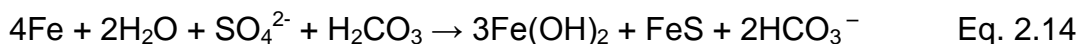
2.8.3.5 - PARÂMETROS RELACIONADOS COM A CORROSÃO MICROBIOLÓGICA PELO SOLO

Certos tipos de bactérias, em determinadas condições, provocam o que se denomina de corrosão microbiológica. Estas bactérias podem desencadear ou acelerar os processos de corrosão eletroquímica. A ocorrência desse tipo de corrosão não é rara em materiais metálicos enterrados, principalmente em terrenos de alta umidade, inclusive pantanosos [50].

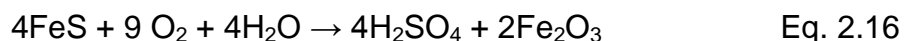
Associa-se aos solos argilosos a predominância da condição de anaerobiose. Verifica-se que os casos mais significativos de corrosão microbiológica estão associados com materiais metálicos enterrados neste solo. O problema de corrosão, causado pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) é facilmente reconhecido pelo odor de gás sulfídrico (H_2S) quando o solo é escavado, ou pela presença de manchas escuras no solo próximo do material metálico enterrado. [78].

As BRS podem influenciar na velocidade das reações anódicas e catódicas, pois elas se desenvolvem em condições favoráveis de pH entre 5,5 e 8,5, sendo 7,2 o valor ótimo, temperaturas entre 25 e 44 °C, ausência de

oxigênio, e presença de sulfato e nutrientes, incluindo matéria orgânica. Essas bactérias retiram a energia necessária aos seus processos metabólicos da reação de oxi-redução [48] :



Outras bactérias que podem causar corrosão em materiais metálicos enterrados são as bactérias que originam meios corrosivos, elas são oxidantes de enxofre ou seus compostos como sulfeto, sulfito e tiosulfato. Essas bactérias são aeróbicas e autotróficas, sintetizando seu material celular de compostos inorgânicos de carbono e nitrogênio. A energia para essa síntese é proveniente da oxidação do enxofre ou seus compostos.



A formação do ácido sulfídrico vai tornar o solo mais corrosivo, pois vai haver a diminuição do valor do pH, podendo até chegar a $\text{pH} = 2$.

2.8.3.6 - CRITÉRIOS DE CORROSIVIDADE DO SOLO

Os ensaios para determinação da perda de massa em materiais metálicos constituem a forma mais precisa de avaliação da agressividade dos solos, para casos de corrosão generalizada. Contudo, este acompanhamento deve ser conduzido durante períodos longos, muitas vezes incompatíveis com os projetos de engenharia. A necessidade de obtenção da avaliação da agressividade do solo em períodos de tempo curtos tem levado vários pesquisadores a estudar métodos de medidas indiretas que se baseiam na correlação das propriedades do solo e a corrosividade absoluta do mesmo. A Tabela 2 sumariza os diferentes critérios para classificação dos solos sugeridos na literatura e os principais parâmetros a serem considerados.

O método para avaliar a corrosividade do solo proposto por Steinrath [79], e que atribuindo índices parciais para cada parâmetro físico-químico que influencia o poder corrosivo é um dos mais utilizados. Este método é muito interessante, porque engloba vários parâmetros físico-químicos importantes em

um processo corrosivo, não necessitando de muito tempo para sua determinação, possibilitando definir correlação entre a agressividade específica do solo e a corrosividade do aço, identificando os pontos críticos nos segmentos monitorados.

Torna-se claro que o autor [79], embora não explicita a bactéria redutora de sulfato como um dos fatores, o mesmo, pretendeu avaliar sua influência no processo corrosivo em função dos pesos relativos dos parâmetros de potencial redox e concentração de sulfato. Em função desta premissa e da observação de bons índices de correlação entre medidas de potencial redox em campo e concentração de BRS, em solos preponderantemente alagados (lama), e da dificuldade de se realizar medidas em determinadas situações, foi criado o critério de Steinrath modificado [80], que utiliza a concentração de BRS (NMP/g) em lugar de determinação do potencial redox (mV/ENH).

Vários autores [81,82,83,84] já vêm utilizando esta metodologia de avaliação de corrosividade de solos. Com esta avaliação mais ampla é possível considerar diferentes parâmetros físico-químicos e bacteriológicos que interferem no processo corrosivo.

Tabela 2 - Principais critérios para classificação dos solos sugeridos na literatura

Critério	Parâmetros considerados
Índice de Trabanelli ou Steinrath [79].	resistividade, potencial redox, pH, %H ₂ O, cloreto, sulfato e sulfeto.
Starkey e Wight [85].	potencial redox
Booth [86].	resistividade, potencial redox, %H ₂ O
Girard [87].	resistividade do extrato aquoso, umidade de saturação e acidez total.
Sobretensão do H₂ [88,89].	pH e potencial de repouso do aço carbono
Stratfull [90].	resistividade mínima, pH e taxa de corrosão
Departamento de Transporte USA [91].	resistividade mínima, pH e anos até a perfuração de dutos de aço galvanizado de 6 a 10 mm de espessura

2.8.3.7 - CORROSÃO ELETROQUÍMICA

A grande maioria dos processos de corrosão é de natureza eletroquímica. O que fundamentalmente caracteriza o mecanismo eletroquímico é que ele só se verifica em presença de um eletrólito. Assim, a corrosão representa uma situação, em que duas ou mais reações eletroquímicas distintas ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra de natureza catódica [92].

Estas reações representam o funcionamento de uma “ pilha de corrosão” para o qual são necessários quatro elementos,:

- uma área onde ocorre a reação anódica;
- uma área onde ocorre a reação catódica;
- uma ligação metálica unindo as duas áreas anteriores, por onde fluem os elétrons;
- um eletrólito em contato simultâneo pelo qual circulam os íons que balanceiam as reações citadas.

2.8.3.7.1- POTENCIAL DE ELETRODO

O potencial de eletrodo é uma grandeza que está associada ao fenômeno que dá origem as pilhas de corrosão. Sempre que se tem um metal em contato com um eletrólito, desenvolve-se entre o metal e o eletrólito uma diferença de potencial elétrico. Esta diferença pode ser positiva, negativa ou nula, dependendo dos metais considerados e das espécies presentes no eletrólito.

2.8.3.7.2 - POTENCIAL REVERSÍVEL OU POTENCIAL DE EQUILÍBRIO OU POTENCIAL EM CONDIÇÃO DE CIRCUITO ABERTO

Se um metal (M) que não contenha qualquer heterogeneidade física ou química, de valência “n” é imerso em uma solução de um de seus sais (solução de MCl ou MSO_4 , isenta de poluentes), íons de M^{n+} vão passar para a solução deixando o metal com excesso de carga elétrica negativa.

A passagem de íons de M^{n+} para a solução é limitada no tempo, pois, para deixar o metal, esses íons devem vencer a repulsão dos íons que já se

encontram na solução e a atração dos elétrons em excesso que carregam negativamente o metal. A partir de um determinado instante, íons metálicos podem se redepositar.

Quando as velocidades de dissolução e de redeposição se igualam, o potencial de eletrodo atinge um valor estacionário, chamado de potencial reversível. No potencial reversível, a interface do eletrodo com a solução não muda com o tempo. O metal não oxida, pois $i_a + i_c = 0$, ou seja, $i_a = -i_c = i_0$, onde i_0 é igual à corrente que circula na meia pilha quando o metal atinge o potencial reversível (equilíbrio termodinâmico). Portanto, potencial reversível de um eletrodo é o potencial que um metal puro apresenta, quando imerso em uma solução homogênea não-oxidante.

O metal submerso em um eletrólito apresenta, na interface eletrodo/eletrólito, duas camadas elétricas de sinais contrários, designadas como dupla camada (0,2 a 10 nm): a primeira camada dita camada compactada, contém as cargas negativas da superfície do metal e moléculas de solvente adjacentes à superfície. A segunda camada, dita camada difusa de Gouy, é constituída de íons solvatados (em geral íons metálicos) e de íons livres (não-solvatados) [59].

O potencial reversível de eletrodo para atividades inferiores a 1 (concentrações < 1M) pode ser calculado a partir do potencial padrão por meio da equação de Nernst, de acordo com a equação 2.17.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{estado oxidado}}}{a_{\text{estado reduzido}}} - E_{\text{ref}} \Rightarrow \text{Eq. 2.17}$$

Onde;

- E = Potencial do eletrodo (V),
- E^0 = Potencial padrão do eletrodo (V),
- E_{ref} = potencial do eletrodo de referência = 0,0 V para o eletrodo Hidrogênio.
- R = constante dos gases perfeitos (8,314 J/K.mol),
- T = Temperatura (K)
- n = número de elétrons
- F = 96485 (C/mol.F) é numericamente igual à carga de elétron (q) multiplicado pelo número de avogadro (N), (constante de Faraday).

- a = atividade dos íons do eletrodo em solução.

Para T= 25 °C e ln = 2,303 log,

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{a_{\text{estado oxidado}}}{a_{\text{estado reduzido}}} - E_{\text{ref}} \quad \Rightarrow \text{Eq. 2.18}$$

2.8.3.7.3 - POTENCIAL PADRÃO

O potencial de um metal em relação a um eletrólito é função de muitas variáveis. Dentre elas podem ser citadas a natureza do eletrólito, a sua concentração, a sua temperatura, o seu grau de aeração e o seu grau de agitação. Fixadas, porém, todas as variáveis inerentes ao eletrólito, o potencial passa a ser função do metal considerado. Isto é, em condições padronizadas, cada metal apresenta um potencial que lhe é característico e que é denominado de “potencial padrão” quando medido em relação a um eletrodo de referência padrão.

2.8.3.7.4- SÉRIE ELETROQUÍMICA

Em condições padronizadas, compara-se o potencial dos metais e suas ligas com o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio. Nesta comparação surge uma série termodinâmica, estabelecida em condições padronizadas e como tal, está sujeita a várias limitações, não podendo ser aplicada a casos que fujam à condição padrão. Assim, na prática, usa-se uma série galvânica específica para cada meio considerado, sendo o mais difundido, relativa à água [48].

Tabela 3 - Tabela da série Eletroquímica – Potencial Padrão de Metais (E_0) a 25 °C para a reação $Mn^{+} + ne \rightarrow M$.

Reação do eletrodo	Potencial E_0 (volt)	Reação do eletrodo	Potencial E_0 (volt)
$Li^{+} + e = Li$	-3,045	$Ni^{++} + 2e = Ni$	-0,250
$K^{+} + e = K$	-2,925	$Mo^{+++} + 3e = Mo$	- 0,200
$Ba^{++} + 2e = Ba$	-2,906	$Sn^{++} + 2e = Sn$	-0,136
$Ca^{++} + 2e = Ca$	-2,866	$Pb^{++} + 2e = Pb$	-0,126
$Na^{+} + e = Na$	-2,714	$H^{+} + e = \frac{1}{2} H_2$	0,000
$Mg^{++} + 2e = Mg$	-2,363	$Cu^{++} + e = Cu^{+}$	+ 0,153
$Al^{+++} + 3e = Al$	-1,662	$Cu^{++} + 2e = Cu$	+ 0,337
$Ti^{++} + 2e = Ti$	-1,628	$H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e = 2 OH^{-}$	+ 0,401
$Zr^{++++} + 4e = Zr$	-1,529	$Fe^{+++} + e = Fe^{++}$	+0,771
$Mn^{++} + 2e = Mn$	-1,180	$Hg_2^{++} + 2e = 2Hg$	+0,788
$Nb^{+++} + 3e = Nb$	-1,100	$Ag^{+} + e = Ag$	+0,799
$Zn^{++} + 2e = Zn$	- 0,762	$Hg^{++} + 2e = Hg$	+ 0,854
$Cr^{+++} + 3e = Cr$	-0,744	$Pd^{++} + 2e = Pd$	+ 0,987
$Fe^{++} + 2e = Fe$	-0,440	$Pt^{++} + 2e = Pt$	+1,190
$Cd^{++} + 2e = Cd$	-0,403	$O_2 + 4H^{+} + 4e = 2H_2O$	+1,228
$Co^{++} + 2e = Co$	-0,277	$Au^{+++} + 3e = Au$	+1,498

2.8.3.7.5 POLARIZAÇÃO

A interface de um metal imerso em uma dada solução pode ser caracterizada por uma relação corrente-potencial. Por esta razão, o estudo eletroquímico desta interface pode ser analisado pelas curvas de polarização (curvas $E \times i$) do sistema, em condição estacionária. Estas curvas representam o registro da corrente resultante de variações do potencial (ou vice-versa) aplicado em um dado material [92].

Esta técnica é uma ferramenta muito utilizada para a análise de potenciais de proteção e no estudo de películas depositadas nas superfícies de diversos tipos de metais. Na Figura 6, encontra-se uma representação típica onde são mostradas as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama monologarítmico, além do potencial de equilíbrio e da densidade de corrente de troca.

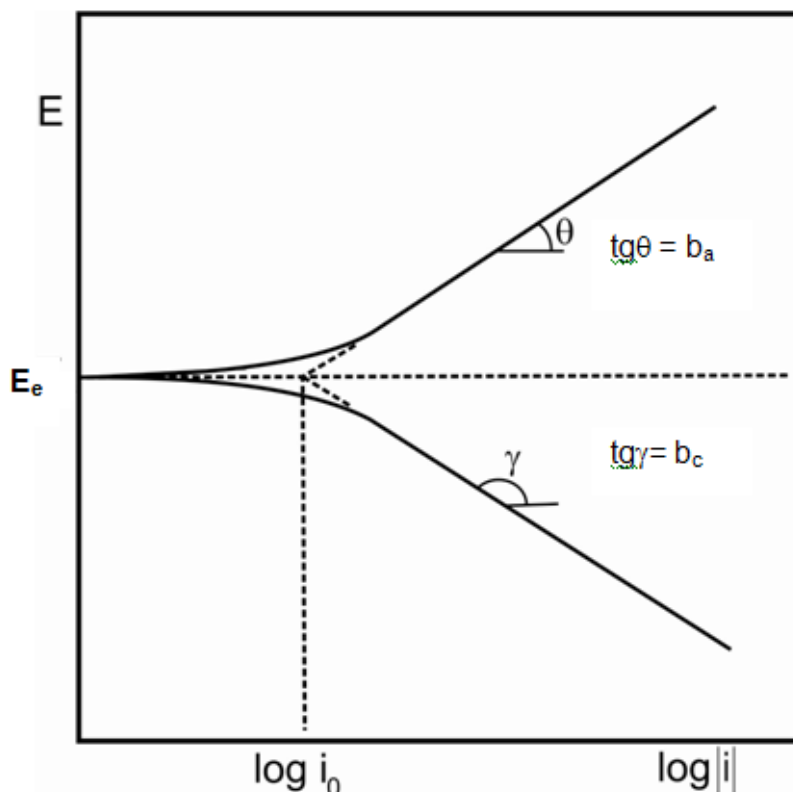


Figura 6 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico E_e = potencial de equilíbrio, i_0 = densidade de corrente de troca.

Embora seja um método bastante tradicional, as informações obtidas a partir das curvas de polarização são muito limitadas do ponto de vista cinético. Apenas o processo mais lento, dentre as diversas etapas usualmente envolvidas nos processos de interface (transporte de massa entre a interface e o seio da solução, recobrimento da superfície por espécies adsorvidas, transferência de carga na interface, formação de filmes na superfície do eletrodo e queda ôhmica na solução e/ou filme), será o responsável pela curva obtida.

2.8.3.7.6 PASSIVAÇÃO OU FORMAÇÃO DE UM FILME DE ÓXIDO

O processo de passivação é específico da semi célula anódica no processo de corrosão. A passivação de um metal é caracterizada pela formação de um filme de óxido delgado e rigidamente aderente sobre a superfície do metal, o qual tende a proteger o metal contra o avanço da corrosão. A composição exata do filme delgado, normalmente invisível tem sido

difícil de determinar. Contudo, parece claro, que ele é constituído de combinações químicas de oxigênio e é chamado simplesmente de óxido.

Quando se aplica um potencial a um eletrodo de ferro, a intensidade do fluxo de corrente depende do estado de passivação do metal. O ferro no concreto é geralmente passivo, de modo que flui uma pequena corrente, quando se aplica a ele um potencial, contudo se o potencial for sendo aumentado, eventualmente a corrente fluirá com maior intensidade. Isto ocorre na região transpassiva, porque neste ponto, evolui oxigênio e a reação de eletrodo envolve a eletrólise da água (vide Fig.7) [93].

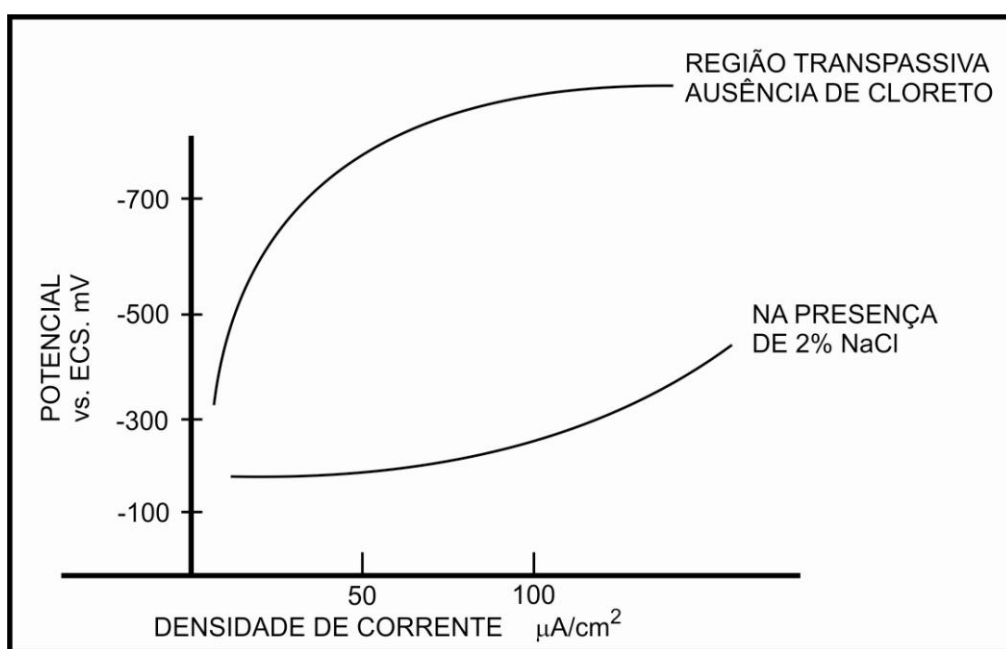


Figura 7 - Curva de polarização anódica do ferro.

2.8.3.7.7 - APROXIMAÇÃO DE BAIXOS POTENCIAIS

Para um potencial aplicado muito próximo do potencial de corrosão, a razão sobretensão / inclinação tipo Tafel é muito pequena e pode seguir uma série convergente. Desta forma, pode-se usar o método de aproximação de baixos potenciais para calcular a velocidade de corrosão. Como resultado dessa série convergente foi estabelecido o coeficiente de STERN & GEARY [93]. Este coeficiente correlaciona a corrente de corrosão e a resistência à polarização [94,95]. Essa correlação foi comprovada pela comparação entre a

resistência de polarização calculada e medidas de perda de massa para amostras de aço.

O coeficiente de STERN & GEARY, pode ser determinado pelas rampas anódicas e catódicas representadas pela razão “produto/soma” ($\beta_c \cdot \beta_a / \beta_c + \beta_a$) das inclinações de Tafel anódica e catódica multiplicada pela constante (1/2,3).

2.8.3.7.8 APROXIMAÇÃO DE ALTOS POTENCIAIS

Na medição da velocidade de corrosão para altos potenciais aplicados, pode-se usar o método de aproximação de alto potencial, pois uma das exponenciais pode ser desprezada.

A forma de Tafel pode ser satisfatória sempre que a reação oposta contribui com menos de 1% da corrente em estudo e, conseqüentemente, a sobretensão deve ser maior que 118 mV. Nestas condições é perfeitamente possível a obtenção das constantes de Tafel e é sempre preferível estar na década de linearidade, para o trecho eleito na obtenção da reta.

As constantes de Tafel estão relacionadas com o coeficiente de simetria da reação, que é um parâmetro que mede a simetria da barreira de energia e foi introduzido por Erdey-Gruz e M. Volmer mencionado por VETTER [96].

O coeficiente de simetria está relacionado com a facilidade com que os processos de oxidação/redução ocorrem. Considerando a relação existente entre a variação da energia livre padrão e o avanço da reação, uma reta à esquerda pode representar o processo de redução e uma reta à direita pode representar o processo de oxidação. Caso essas retas sejam lineares e se a intersecção entre elas for simétrica, os ângulos entre essas retas serão iguais e o coeficiente de simetria será 0,25. Para coeficiente de simetria entre 0 e 0,25 o processo de redução é facilitado. Na maioria dos sistemas o coeficiente de simetria varia de 0,15 a 0,35, podendo ser aproximado para 0,25 na ausência de medidas [97].

Os sistemas comerciais adotam valor de 26mV/década para o coeficiente de STERN-GEARY, para avaliação de corrosão em aço carbono. Este valor é obtido partindo-se do princípio de que foram utilizados valores de

120mV/década para as inclinações de Tafel anódica e catódica. O coeficiente de simetria está relacionado com o coeficiente de transferência de carga da reação. Usando os valores acima, e supondo a reação catódica como sendo a reação de hidrogênio, obtém-se um coeficiente de transferência de carga de 0,5 e um coeficiente de simetria de 0,25, indicando que o processo de redução está facilitado. A literatura [98-99] mostra valores de 117; 100; 110 e 120mV/dec para o aço em ácido sulfúrico e mostra valores de 110; 115; 120 e 130mV/dec para o aço em ácido clorídrico.

2.8.3.7.9 EQUAÇÕES DE TAFEL

Quando um potencial E , diferente de E_{corr} , é imposto a um metal por uma fonte externa e a velocidade da reação é controlada pela etapa eletroquímica lenta que requer uma energia de ativação, tem-se uma sobretensão η :

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad \Rightarrow \text{Eq. 2.19}$$

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação η foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer [100] verificada empiricamente por Tafel [97]

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad \Rightarrow \text{Eq. 2.20}$$

Sejam I_a e I_c as intensidades de correntes anódica e catódica correspondente respectivamente ao potencial (E) e β_a e β_c as constantes de Tafel correspondentes, então:

$$\eta_a = a_a + \beta_a \cdot \log I_a \quad \Rightarrow \text{Eq. 2.21}$$

$$\eta_c = a_c + \beta_c \cdot \log I_c \quad \Rightarrow \text{Eq. 2.22}$$

sendo as constantes de Tafel:

$$a_a = -\beta_a \cdot \log i_{\text{corr}} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

$$\beta_a = 2,303RT/\alpha nF \quad (\text{Eq. 2.24})$$

$$a_c = -\beta_c \cdot \log i_{\text{corr}} \quad (\text{Eq. 2.25})$$

$$\beta_c = 2,303RT/(1-\alpha)nF \quad (\text{Eq. 2.26})$$

onde: R , F e α , são respectivamente: a constante dos gases ideais, a constante de Faraday e o coeficiente de transferência de carga. T e n são a temperatura de trabalho e o número de oxidação da espécie eletroativa.

Nota-se que a Equação 2.20 tem a forma $y = mx + n$ e uma curva η vs $\text{Log } i$ resulta em uma reta de inclinação β conforme ilustrado na Figura 8.

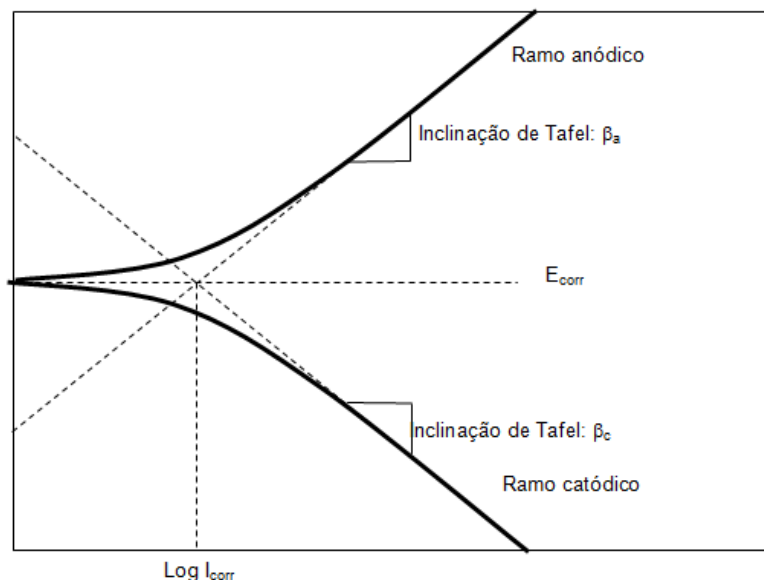


Figura 8 - Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.

Este diagrama é conhecido como diagrama de Evans e é uma ferramenta para avaliação de parâmetros cinéticos da corrosão. A partir do potencial de corrosão, são feitas duas varreduras distintas. Uma para o sentido catódico e outra para o sentido anódico, medindo para cada sobretensão a corrente característica. Assim constroem-se dois ramos independentes que, à medida que a polarização avança, aproxima-se das retas de Tafel previstas na equação 2.20. A extrapolação destas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão I_{corr} .

As relações de Tafel são dependentes de processos ativados puramente por controle de energias de ativação ou controle de transferência de cargas, sendo aplicável apenas no estudo de corrosão uniforme.

2.8.3.7.10 REGIÃO INICIAL DA RETA DE TAFEL

Observa-se nas curvas de Tafel para altos valores de η ($\eta \ll 0$ ou $\eta \gg 0$) que a influência da reação catódica sobre o ramo anódico e vice-versa torna-se desprezível para valores muito afastados do E_{corr} . Para estas condições, adota-se como prática nos trabalhos experimentais de corrosão eletroquímica, desprezar valores de correntes anódicas e que contribuam com menos de 1% da corrente catódica e vice-versa [97], ou seja, quando $i_a \leq 0,01 \cdot i_c$ tem-se:

$$\frac{i_a}{i_c} \leq 0,01 \quad \Rightarrow \text{Eq. 2.27}$$

$$\frac{e^{-\alpha n F \eta}}{e^{(1-\alpha) n F \eta}} \leq 0,01 \quad \Rightarrow \text{Eq. 2.28}$$

que com o devido tratamento matemático nos dará :

$$|\eta| > 0.059/n\alpha \quad \Rightarrow \text{Eq. 2.29}$$

Usualmente para a determinação das constantes de Tafel pelo método de aproximação de alto potencial, emprega-se um $|\eta| > 118 \text{ mV}$ que corresponde à sobretensão de segurança do H_2 cujo $n\alpha = 1/2$ a partir do qual, construindo-se a curva de polarização catódica obter-se-á uma reta semelhante à reta de Tafel [100].

A inclinação desta reta fornecerá a constante de Tafel catódica, enquanto que a sua extrapolação até a reta normal ao E_{corr} , fornecerá a corrente de corrosão i_{corr} . Analogamente, pela curva de polarização anódica a constante de Tafel anódica pode ser determinada.

Este método pode ser utilizado nos casos em que seja obtido, nas curvas experimentais, um trecho linear que contenha um intervalo de valores de corrente próximo de uma década de linearidade [97].

2.8.3.7.11 - POTENCIAL DE REPOUSO

As medidas do potencial de repouso são realizadas em função do tempo de imersão. De uma forma geral, o aumento do potencial indica que o meio tem tendência oxidante com possibilidade de formação de filmes protetores (óxidos

do metal ou filmes de inibidores). Ao contrário, se o potencial diminui é porque o meio apresenta características redutoras ou não oxidantes, e pode indicar dissolução ativa ou formação de filme catódico.

2.8.3.7.12 - RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR

A técnica eletroquímica de resistência à polarização linear é muito utilizada para a determinação da taxa de corrosão em laboratório e aplicações em campo. Seu procedimento experimental envolve ensaios com a polarização do corpo-de-prova, porém numa faixa de potencial muito reduzida (geralmente de 5 a 20 mV). Portanto, a resistência à polarização linear (R_{PL}) é definida como a inclinação da curva de polarização no ponto correspondente ao potencial de corrosão, ou potencial de repouso sem queda ôhmica, ou seja:

$$R_{PL} = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{E_{corr}} \Rightarrow \text{Eq. 2.30}$$

As bases teóricas do método foram estabelecidas por Stern & Geary [93], pela relação

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} * \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{i=0}} \Rightarrow \text{Eq. 2.31}$$

onde, β_a e β_c são as constantes de Tafel anódica e catódica.

Considerando,

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \Rightarrow \text{Eq. 2.32}$$

chega-se à seguinte relação:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{PL}} \Rightarrow \text{Eq. 2.33}$$

A equação 2.33 permite obter o valor de i_{corr} a partir dos valores experimentais de R_{PL} e B .

Stern & Geary [93], sugerem uma aproximação, que considera R_{PL} não como a tangente à curva $E \times i$, mas como a inclinação de um trecho linearizado desta curva próximo ao E_{corr} , ou seja:

$$R_{PL} = \frac{\Delta(E - E_{corr})}{\Delta i} \Rightarrow \text{Eq. 2.34}$$

Dessa forma, a curva determinada por uma polarização de até, no máximo, 20 mV nos sentidos anódico e catódico, é linearizada e o valor de R_{PL} é determinado pela inclinação dessa reta. Para o aço imerso nos solos em estudo, houve certa dificuldade para a obtenção do E_{off} (potencial em condições de circuito aberto) nesta região tão pequena de potenciais. Por isso, a obtenção da R_{PL} neste trabalho foi obtida a partir de um intervalo de potenciais (próximo do potencial de corrosão) maior do que estipulado pela literatura.

2.8.3.7.13 – TÉCNICA DO DECAIMENTO DOS 100 mV.

A técnica do decaimento dos 100 mV [101] é utilizada em sistemas onde as duas principais reações que caracterizam a corrosão de metais é a dissolução anódica do aço e a redução catódica do oxigênio. Portanto, a corrosão pode estar relacionada com a polarização anódica, catódica e com a resistência do solo ou queda ôhmica.

A resistência do solo ou queda ôhmica é desprezível, quando se usa a técnica do decaimento de 100 mV, pois se obtém a curva de polarização catódica, no instante da interrupção da corrente circulante no circuito (ver item 3.2.4.5 – Materiais e Procedimentos Experimentais).

Para o sistema eletroquímico onde o meio corrosivo não é muito agressivo (existe a formação de óxido não dissolvido), a corrente de corrosão é determinada pela teoria dos potenciais mistos. Isto é, quando a corrente necessária para o deslocamento dos 100 mV (I_p), apresenta valores próximos da corrente limite para a redução do oxigênio. Portanto, a sobretensão envolvida na reação catódica pode ser representada pela soma

da sobretensão ativacional (η_A) e da sobretensão por transferência de massa (η_m).

Neste caso, a redução catódica do oxigênio inicia-se por um processo ativacional, onde a velocidade da reação catódica ainda não atingiu as condições de corrente limite da redução do oxigênio e termina sob um controle por transporte de massa.

Quando a cinética da reação catódica está sob controle por transferência de massa, isto é, a velocidade da reação catódica já atingiu as condições de corrente limite da redução do oxigênio, a corrente de corrosão (I_{corr}), pode ser determinada pela corrente limite (IL).

Neste caso é necessária a prévia determinação da corrente limite (IL). A “ip” é dada pela diferença entre as reações anódica e catódica. A corrente catódica é igual à corrente limite e é praticamente constante e similar à corrente de corrosão.

Quando a cinética da reação catódica está sob controle ativacional a ip é dada pela diferença entre as reações anódica e catódica.

- Como a corrente limite é praticamente constante e está próxima da corrente de corrosão, a relação entre a “ip” e o deslocamento de potenciais (η) pode ser definido pela reação anódica. Para a determinação da “IL” deve-se assumir um valor para a inclinação de Tafel da reação anódica (β_a).

- A densidade de corrente de troca da reação anódica (aproximadamente $4\mu\text{A}/\text{cm}^2$) [102] é muito menor que a densidade de corrente de corrosão e a contribuição da cinética sob controle ativacional, na reação anódica durante a polarização catódica tem uma contribuição bastante acentuada (o deslocamento de 100 mV é obtido com pequena “ip”).

- De posse de IL, determina-se o “ η_m ” e o sobretensão da reação catódica sob controle ativacional “ η_A ” e este pode ser obtido pela diferença do “ η ” com o “ η_m ”.

- Na determinação da “ I_{corr} ”, usa-se o “ η_A ”, o “ β_{O_2} ” e a “ip” previamente determinados. Para isso, deve-se assumir 100 mV para “ η ”, e usar o “ β_{O_2} ”.

2.8.3.7.14 – OBTENÇÃO DAS INCLINAÇÕES DE TAFEL E COEFICIENTE DE STERN & GEARY PARA O AÇO EM SOLUÇÕES AQUOSAS, EM CONCRETO E SOLOS A PARTIR DA TÉCNICA DO DECAIMENTO DOS 100 mV

Em um elemento de corrosão deve-se levar em conta a oxidação anódica do metal envolvido, a reação catódica de redução do hidrogênio, a reação catódica de redução do oxigênio e a reação catódica de redução de um filme de óxido formado, conforme demonstra a Figura 7.

Ao analisar a Fig.7, pode-se aplicar o método de aproximação de baixos potenciais, onde para os casos de baixas correntes (cerca de 1% da menor corrente limite entre anódica e catódica) e agitação adequada, nos quais o transporte de massa não é um fator determinante de limitação de corrente, e verifica-se a existência de uma relação [97] linear entre a corrente e a sobretensão. Assim a sobretensão está associada com qualquer corrente, a qual está relacionada à energia de ativação, de modo que, para baixos valores de correntes, existe uma menor velocidade da reação e, portanto é maior a sobretensão de ativação.

Para pequenos sobrepotenciais, pode-se usar um método de aproximação de baixo potencial para a medida da velocidade de corrosão conforme descrito no item 2.14. O coeficiente de STERN & GEARY, pode ser determinado através das rampas anódicas e catódicas representadas pela razão “produto/soma” das inclinações de Tafel anódica e catódica, conforme mostra o desenvolvimento abaixo.

$\eta = \Delta E \rightarrow$ polarização para deslocar o potencial de 100 mV abaixo do potencial de corrosão E_{corr} .

$e_a \rightarrow$ exponencial anódico

$e_c \rightarrow$ exponencial catódico

O η_a é a polarização anódica e “ R_{PL} ” é a resistência de polarização linear. A I_p é a corrente necessária para que uma estrutura enterrada fique protegida.

$$I_p = I_C - I_A = I_{corr} \times (e^{\eta_c / \beta_c} - e^{-\eta_a / \beta_a}) \Rightarrow \text{Eq. 2.35}$$

Com o decaimento do potencial a 100 mV mais catódica que o potencial de corrosão, a reação anódica se torna desprezível em relação à reação catódica.

A densidade de corrente de troca da reação catódica (aproximadamente $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) é bem menor que a densidade de corrente de corrosão, e a contribuição da cinética sob controle ativacional, na reação catódica durante a polarização, tem uma contribuição bastante acentuada (o deslocamento de 100 mV é facilmente obtido com pequena I_p).

A razão $\eta/\beta \lll$ (muito pequeno), próximo ao potencial de corrosão, pode associar-se a uma série convergente.

Pela série convergente: $10^x = 1 + 2,3x$ e $10^{-x} = 1 - 2,3x$

Podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{I_p}{\Delta E} &= I_{\text{corr}} \left[2,3 \times \left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \times \beta_c} \right) \right] \Rightarrow \frac{1}{R_p} = \left[2,3 \times \left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \times \beta_c} \right) \right] \Rightarrow \\ R_p &= \frac{1}{I_{\text{corr}}} \frac{1}{2,3} \left(\frac{\beta_c \times \beta_a}{\beta_c + \beta_a} \right) = R_p = \frac{K_{SG}}{I_{\text{corr}}} \end{aligned} \Rightarrow \text{Eq. 2.36}$$

A razão “produto/soma” ($\beta_c \cdot \beta_a / \beta_c + \beta_a$), multiplicada pela constante (1/2,3), é a constante de STERN & GEARY ou coeficiente de STERN & GEARY, também representados por K_{SG} ou B.

$$\text{onde: } K_{SG} = \left[\frac{1}{2,3} \times \left(\frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \right] \Rightarrow \text{Eq. 2.37}$$

Na reação catódica de redução do oxigênio, a mesma se inicia por um processo ativacional, onde a velocidade da reação catódica ainda não atingiu as condições de corrente limite da redução do oxigênio e termina sob um controle por transporte de massa. Pelos comentários acima citados, Wolyneck [103] elaborou a Tabela 4, onde se verifica que: se as constantes de Tafel catódicas variarem de 60 a 120 mV/dec e as constantes de Tafel anódicas

variarem de 60 a 120 mV/dec, as constantes de Stern-Geary variam de 13 a 26 mV/dec.

Tabela 4 - Aproximação da constante de Stern-Geary feitas por Wolyneck.

$\beta_c \backslash \beta_a$	60	120
60	13	17
120	17	26

De uma maneira geral a corrosão pelos vários tipos de solos e até mesmo no concreto armado pode ser representada pelas curvas das Figuras 9,10 e 11. A Fig. 9 refere-se à oxidação do ferro e às reações catódicas de redução, ora do hidrogênio, ora do oxigênio em H₂O com pH=4,5 [104].

Para um solo classificado como sendo solo agressivo devido sua alta acidez (muito comum em brejos e solo orgânico preto), a reação catódica predominante é a redução do hidrogênio (sistema irreversível) e a reação anódica é a oxidação do ferro e/ou formação de um filme de óxido sobre o metal. A Tabela 5 demonstra possíveis constantes de Stern- Geary para este tipo de solo. Observa-se que as constantes de Stern-Geary variam de 6,5 a 17. No entanto o valor mais apropriado da K_{SG} para ser usado na determinação da corrente de corrosão para este solo é 17, pois neste caso predomina a redução do hidrogênio ($\beta_c=120$ mV/dec) e a formação de um filme de óxido ($\beta_a=60$ mV/dec).

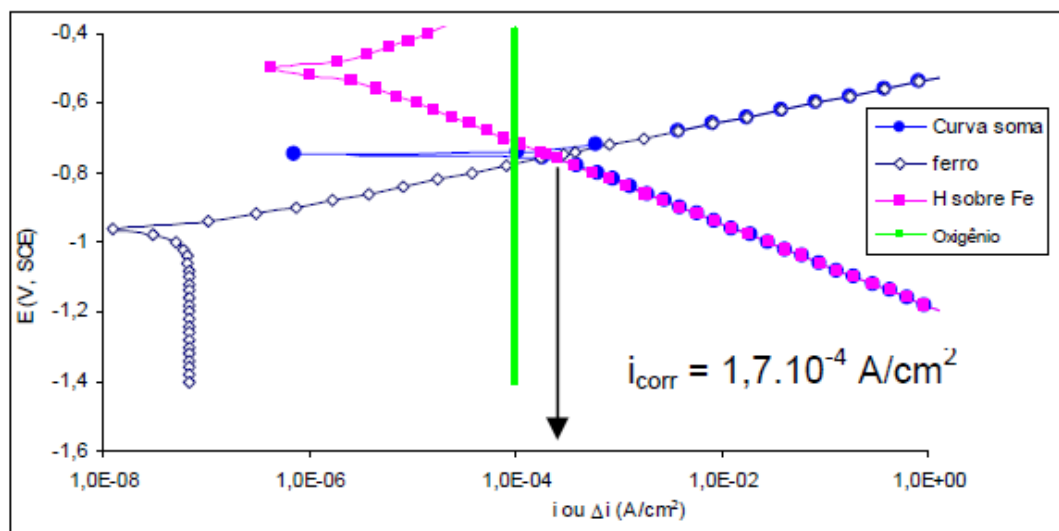


Figura 9 - Curvas de polarização do aço carbono em água com pH = 4,5 [104].

Tabela 5 - Constantes de Stern-Geary para solo ácido similar ao da Figura 9.

		β_c	
		30	120
β_a	30	6,5	10
	60	8,5	17

A Fig. 10 refere-se à oxidação do ferro e as reações catódicas de redução, ora do hidrogênio, ora do oxigênio em água com pH=10. Para sistema de ferragens embutidas em concreto armado, o meio (estrutura de concreto), pode ser classificado como sendo não agressivo ou não condutivo e não ácido. A reação catódica predominante para este sistema é a redução do oxigênio (sistema quase reversível), pois esta redução acontece na região controlada por transporte de massa e a reação anódica é a oxidação do ferro e/ou formação de um filme de óxido (sistema reversível) sobre o metal. A Tabela 6 demonstra possíveis constantes de Stern-Geary para este tipo de solo. Observa-se que um possível valor para as constantes de Stern-Geary é 8,5, pois neste caso predomina a redução do oxigênio ($\beta_c = \infty$) e as reações anódicas coexistem entre a oxidação do ferro ($\beta_a = 30$ mV/dec) e a formação de um filme de óxido ($\beta_a = 60$ mV/dec).

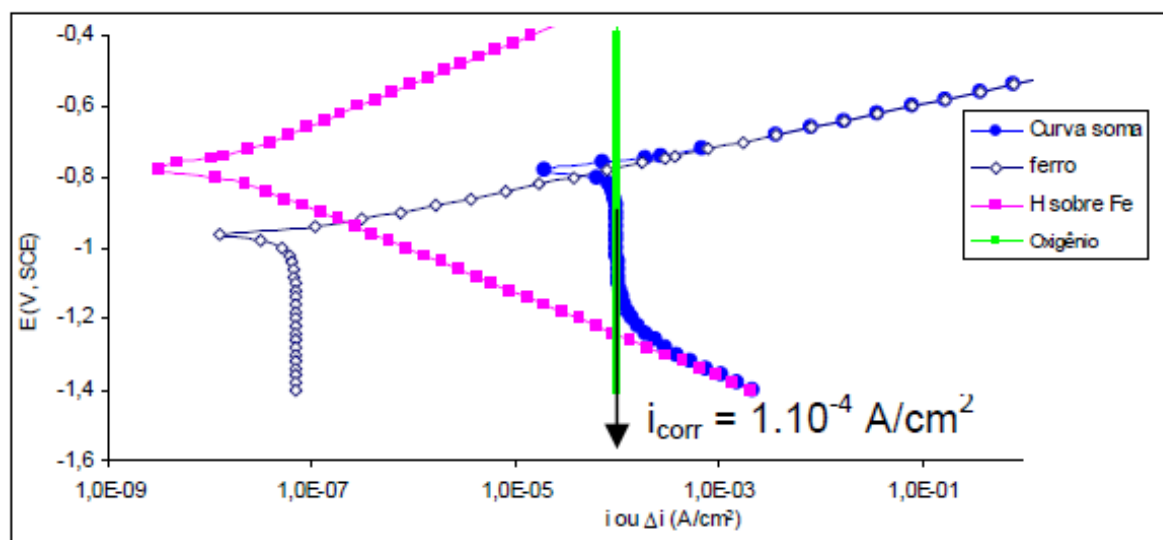


Figura 10 - Curvas de polarização do aço carbono em água com pH = 10 [104].

Tabela 6 - Constantes de Stern-Geary para um sistema (ferragens embutida em concreto) não condutivo e não ácido similar ao da Figura 10.

		β_c
		∞
β_a	30	↓
	60	8,5

A Fig. 11 refere-se à oxidação do ferro e as reações catódicas de redução, ora do hidrogênio, ora do oxigênio em água com pH=7. Para um solo classificado como sendo solo de média agressividade ou de média condutividade e não ácido, a reação catódica predominante é a redução do oxigênio na região controlada pela ativação e a reação anódica é a oxidação do aço e/ou formação de um filme de óxido. A Tabela 7 demonstra possíveis constantes de Stern- Geary para este tipo de solo. O valor mais apropriado da K_{SG} para ser usado na determinação da corrente de corrosão é 13, pois neste caso a redução do oxigênio apresenta um $\beta_c=60$ mV/dec e as reações anódicas coexistem entre a oxidação do ferro ($\beta_a=30$ mV/dec) e a formação de um filme de óxido ($\beta_a=60$ mV/dec).

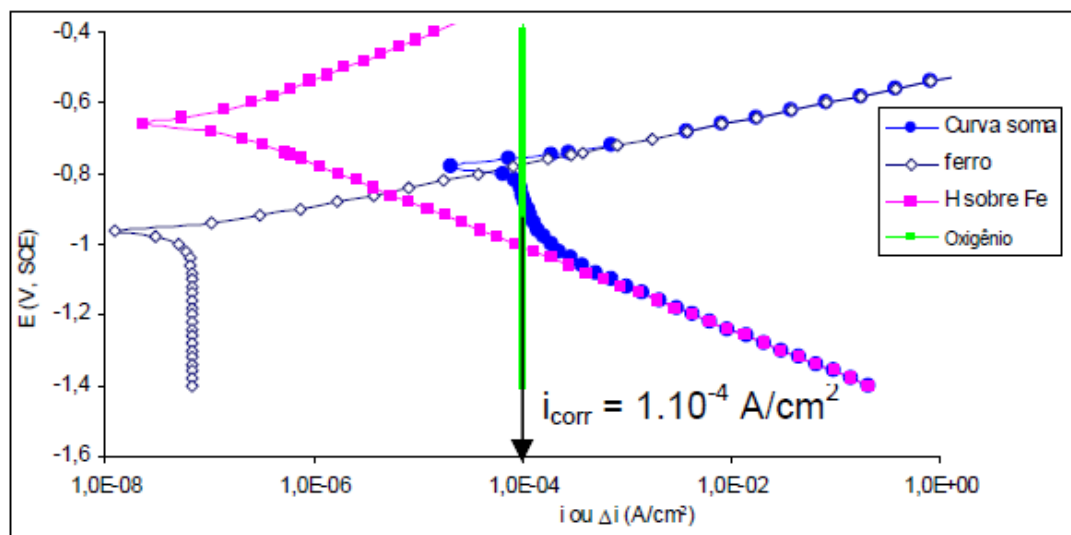


Figura 11 - Curvas de polarização do aço carbono em água com pH = 7,0 [104].

Tabela 7 - Constantes de Stern-Geary para solo de média condutividade e levemente ácido similar ao da Figura 11.

		β_c
		60
β_a	30	8,5
	60	↓ 13

3. Materiais e Procedimentos Experimentais

Este capítulo compreende três etapas. A primeira refere-se à preparação dos compósitos a serem aspergidas, o processo de deposição e a caracterização dos revestimentos aspergidos. A importância desta etapa está no fato de se obter um revestimento que satisfaça as necessidades de resistência mecânica e de corrosão. Na segunda etapa, os ensaios de laboratório dos solos que servirão como critério para avaliação da corrosividade dos solos analisados. A terceira etapa compreende os critérios de literatura que servirá para compreender os mecanismos de corrosão que estão interagindo entre o revestimento e o eletrólito (solo), permitindo eleger aquele revestimento com maior capacidade de proteção contra a corrosão em função do solo utilizado.

3.1 - PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS A SEREM ASPERGIDAS

O pó comercial de pentóxido de nióbio adotado nesta pesquisa foi doado pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração e os pós - metálicos comerciais de cobre, níquel e alumínio foram adquiridos na METALPÓ Ind. e Com. Ltda.

A granulometria do pó foi estabelecida entre as peneiras de malha ABNT 230 e ABNT 325. Esta granulometria foi obtida através da agitação dos grãos em peneira vibratória Vibrotech – Modelo CT- 025. Esta faixa granulométrica foi escolhida, pois não obstrui o sistema de alimentação do pó da pistola de aspersão. A composição final do compósito a ser aspergido foi elaborada utilizando quantidades iguais de massa dos pós-peneirados. A homogeneização dos compósitos foi realizado em um misturador do tipo “Y” por um tempo de 45 minutos. Desta maneira se obteve as composições: $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$.

3.1.2- DEPOSIÇÃO DOS COMPÓSITOS PELO PROCESSO FLAME SPRAYING.

3.1.2.1 - PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Os substratos de aço carbono AISI 1020, com dimensões de (200x30x5) mm, utilizados na confecção das amostras foram previamente preparados por jateamento abrasivo. O jateamento foi realizado de acordo com a Norma Petrobras 2568 [27]. A Tabela 8 apresenta as condições de operação de jateamento abrasivo utilizadas neste trabalho. Após o jateamento as peças foram colocadas em estufa a (70 ± 5) °C por pelo menos 12 horas e retiradas no momento da deposição.

Tabela 8 - Condições de jateamento dos corpos de prova a serem revestidos.

Parâmetro	Valores empregados
Abrasivo	Óxido de alumínio branco #36mesh
Tipo de jato empregado	Jato por pressão
Pressão de jateamento	80-90psi
Distância de jateamento	120-150mm
Rugosidade mínima obtida	4,0 μ m Ra

As medições de rugosidade foram realizadas por um rugosímetro portátil, com apalpador de contato mecânico, marca Mitutoyo, modelo SJ201, com capacidade de medição entre 0,05 e 15 μ m Ra.

3.1.2.2 - DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO

A deposição dos revestimentos foi realizada no laboratório de Aspersão Térmica (LABAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná.

Utilizou-se o processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica, FS, para a deposição dos compósitos utilizados. A deposição dos revestimentos foi realizada com a pistola tipo 6P-II da marca Sulzer Metco.

A deposição foi realizada com um ângulo de 90°, em relação à superfície, reduzindo a formação de salpicos no revestimento depositado. A espessura final do revestimento para o estudo ficou entre 250 e 500 μm para se evitar a existência de poros passantes, pois os mesmos provocariam o contato do eletrólito com o substrato o que ocasionaria uma corrosão eletroquímica entre o substrato e o revestimento aspergido. Para o ensaio de dobramento a espessura da camada ficou entre 175 e 250 μm .

Os parâmetros de controle e os níveis utilizados nos processos de aspersão para os compósitos de $\text{Cu}+\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Ni}+\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}+\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram otimizados, para obtenção de uma resistência mecânica entre o substrato e a camada depositada, bem como uma coesão entre as partículas depositadas. Os parâmetros utilizados estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros de deposição FS utilizados durante a aplicação dos revestimentos.

Matéria - Prima	Parâmetros
Pré- aquecimento	150°C
Distância Pistola-substrato	100 mm
Fluxo de Oxigênio [*1]	45
Fluxo de Acetileno [*2]	35
Fluxo de Nitrogênio [*3]	15
Taxa de alimentação	45 g/min
Número de passes	3 passes

[*1] 45 = 87,43 pés/h [*2] 35 = 68,01 pés/h [*3] 15 = 29,14 pés/h

3.1.2.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

Ao longo deste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: ensaio de aderência por dobramento, análise da fração de área de óxidos e poros, ensaio de microdureza Vickers, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise de energia dispersiva (EDS), difratometria de raios-X, análise de composição química por

fluorescência de raios-X (EDX) e distribuição granulométrica por difração de feixe a laser.

3.1.2.3.1 – TESTE DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO

O ensaio de dobramento é um ensaio qualitativo para verificar a qualidade do revestimento metalizado e fornece um comparativo da ductilidade da camada indicando sua maior ou menor aderência ao substrato. As metodologias utilizadas foram as recomendadas pelas normas MILITARY STANDARD 2138 A [36] e Petrobras N-2568 [105]. Os critérios de avaliação constam na Tabela 10.

Tabela 10 - Critérios de avaliação dos ensaios de dobramento para aprovação do revestimento [16].

Condição	Aparência da superfície
Ideal	Sem micro trincas, ou micro trincas superficiais
Marginal	Contém micro trincas, sem desgarramento ou delaminação da camada
Rejeitada	Contém trincas e fendas com desgarramento e delaminação da camada

3.1.2.3.2 - ANÁLISE DA FRAÇÃO DE ÁREA DE ÓXIDOS E POROS

A análise da fração em área de óxidos e poros foi realizada pela conversão das imagens de tons de cinza para cores RGB (red, green, blue). Nesta técnica, utilizaram-se imagens da seção transversal, com ampliações de 200x e 500x, verificando-se a melhor condição para a identificação de poros na estrutura.

Com a definição de cada microconstituente pela técnica de “treshold”, que caracteriza as fases pelo limite do tom de cinza dos poros, óxidos e fase metálica, possibilitando assim calcular a fração em área de cada fase na imagem. A Figura 12 exemplifica a operação de transformação de tons de cinza (a) para cores RGB (b).

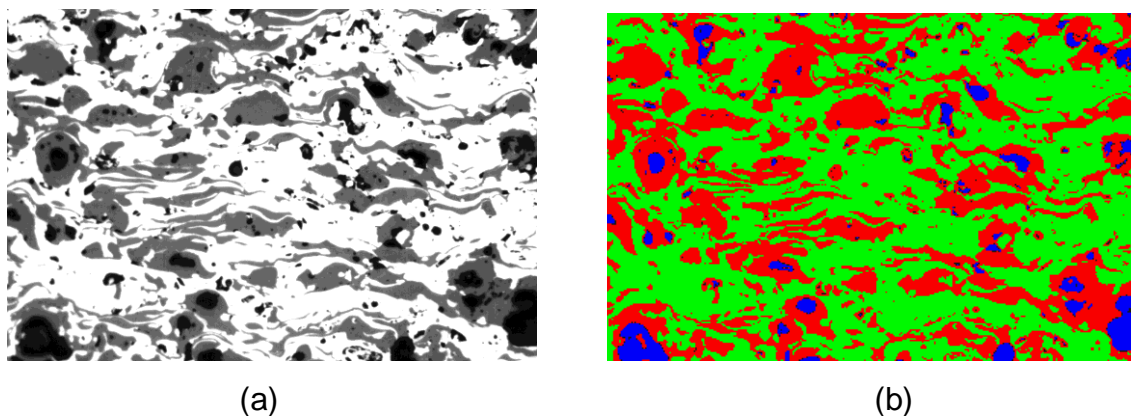


Figura 12 - Exemplo de transformação de tons de cinza para cores RGB

A área relativa de cada cor é então determinada, definindo-se a fração em área de cada microconstituente. Para este procedimento foi utilizado o software de análise de imagens “Clemex Professional Edition 2000”. A média dos valores foi obtida através da análise de pelo menos 10 imagens de $(400 \times 300) \mu\text{m}$ para cada amostra depositada.

3.1.2.3.3 - ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Este ensaio foi utilizado para avaliar a dureza do revestimento [106]. Foram realizadas medições de microdureza Vickers com aplicação de carga de 300 gf. As medições foram realizadas transversalmente ao revestimento. Sendo indicado o valor médio e o desvio padrão obtido após a medição de 5 perfis de microdureza. Os ensaios foram realizados segundo norma ASTM E384 [107]. O equipamento utilizado foi o microdurometro SHIMADZU MICRO HARDNESS TESTERS-HMV-2 Séries, da UEPG.

3.1.2.3.4 - MICROSCOPIA ÓTICA

A caracterização por microscopia ótica foi realizada em um microscópio Olympus BX60, com aquisição de imagens pela câmera digital marca Evolution 5.0, com captura de imagens em 1280×1024 com formato de cores 24-bits. As imagens foram depois convertidas para o formato tons de cinza de 8-bits, sendo então calibradas e ajustadas com o software de análise de imagens “Image Express”.

Para a realização das análises via microscopia ótica e eletrônica de varredura, MEV, as amostras foram preparadas a partir de lixas rotativas mesh #220 a #1200. Após o lixamento as amostras foram polidas em pasta de diamante ou alumina 1,0 μ m, seguido de polimento com pasta de diamante 0,5 μ m. Os processos de lixamento e polimento foram realizados de forma a não promover alargamento dos poros, minimizando distorções nas medidas de porosidade e fração em área de óxidos.

Foram realizados os seguintes ensaios pela microscopia ótica: medições das espessuras das camadas aspergidas e fração de área de óxidos e poros nos revestimentos aspergidos.

3.1.2.3.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

Neste trabalho utilizou-se o MEV marca SHIMADZU modelo SSX-550 localizado no laboratório de microscopia eletrônica da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Foram obtidas imagens por dois modos: por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados. A análise da composição química, semiquantitativa, foi realizada por microanálise de energia dispersiva (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Após a obtenção do resultado da microanálise foi possível realizar o mapeamento dos elementos encontrados em cada amostra.

3.1.2.3.6- DIFRATOMETRIA DE Raios-X (DRX)

As fases presentes nos revestimentos aspergidos foram analisadas qualitativamente por DRX (Difração de Raios-X). O ensaio de Raios-X foi realizado em um difratômetro de Raios-X Shimadzu, modelo XRD - 6000, com monocromador Cu α com comprimento de onda de 1,54 nm. A tensão de trabalho foi de 40 kV, com corrente de 30 mA. A varredura foi realizada entre os ângulos de 20° e 120°, com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

A análise das fases presentes foi realizada com o auxílio do software Crystallographica Search Match, pelos padrões estabelecidos pelo ICDD, “International Centre for Diffraction Data”.

Os ensaios de DRX foram realizados sobre a superfície das amostras dos compósitos antes e após a aspersão térmica.

3.1.2.3.7 - ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A análise da composição química, semiquantitativa, dos compósitos foi realizada por fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDX), no aparelho EDX 700 da marca SHIMADZU, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

3.1.2.3.8- DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO DE LASER.

A distribuição granulométrica dos pós utilizados no compósito foi realizada pelo equipamento Granulômetro a Laser marca CILAS modelo 920L da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

3.2 ENSAIOS DE LABORATÓRIO NOS SOLOS ESTUDADOS

3.2.1 ENSAIO DE BANCADA

Como técnicas de laboratório foram feitas as coletas, secagem e destorção de solos. Como ensaios físicos foram obtidas: a granulometria simples, as curvas de resistividade de solos em função de porcentagem de água adicionada e a capacidade de retenção de água. Como ensaios eletroquímicos foram determinados o pH, o potencial de corrosão do aço, a condutividade e a sobretensão do hidrogênio nas condições de resistividade mínima do solo, resistência de polarização linear, a determinação da densidade de corrente para proteção do corpo de prova (ip). Como ensaios químicos nos solos foram feitas a preparação do extrato aquoso e determinados o pH do extrato aquoso, bem como sua composição química quantos aos teores de sulfato e cloreto.

Também foi determinada a acidez total do solo e como ensaio biológico foi determinado o potencial redução.

3.2.2 - COLETA, SECAGEM E DESTORRA DO SOLO

O solo foi coletado em 6 regiões, Castro, Cafezal do Sul, Curitiba, São Matheus do Sul, Quarto Centenário e Dona Francisca, a uma profundidade de 50 a 70 cm da superfície por um trado circular. A quantidade retirada foi aproximadamente 3 Kg. No laboratório, o solo foi colocado em uma bandeja e introduzido em uma estufa durante 12 h a pelo menos 60°C. A destorra foi executado após este período na estufa através de uma cápsula de porcelana de aproximadamente 1 kg e de um pistilo.

3.2.3 - ENSAIO FÍSICO

3.2.3.1 - GRANULOMETRIA SIMPLES

O solo seco e destorrado foi passado por duas peneiras (peneira ASTM nº 10 ou grãos de 2mm e peneira ASTM nº 40 ou grãos de 0,42mm). O solo retido nestas peneiras foi pesado para se saber a quantidade de pedregulhos e areia respectivamente. O solo passante pela peneira 0,42mm foi pesado para se saber à quantidade de silte e argila presente. O resultado da soma dos pesos encontrados fornece a classificação da granulometria simples da amostra. O solo constituído de partículas de tamanho menor que 0,005mm foi classificado como argiloso. O solo constituído de partículas de tamanho entre 0,005mm a 0,07mm foi classificado como silte e o solo constituído de partículas de tamanho entre 0,07mm a 2mm foi classificado de areia [108]. A argila é a maior fonte de constituintes inorgânicos do solo.

3.2.3.2 - CURVA DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE ÁGUA ADICIONADA

A construção da curva de resistividade em relação à quantidade de água adicionada foi realizada com o solo passante na peneira 0,42mm.

A quantidade de solo trabalhada foi o dobro de solo que coube dentro da caixa padrão “soil box” e este, foi armazenado dentro de uma cápsula de porcelana grande (aproximadamente 1 kg).

3.2.3.2.1 – DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

Foi necessário determinar a porcentagem de água do solo seco. Para isso, peso-se uma cápsula vazia, e adicionou-se um pouco de solo. Em seguida, pesou-se a cápsula + solo e colocou-se em estufa a 105 °C por 2 h. Após este período deixa-se esfriar em um dessecador até a temperatura ambiente. Efetuou-se então nova pesagem e realizaram-se os cálculos conforme a equação 3.1, sendo os resultados expressos em porcentagem de perda de peso, devido à evaporação da água, de acordo com a norma NBR 6457/86 [109]. Foi necessário determinar a porcentagem de água do solo para cada incremento de 5% (50 ml) de água, para isso, a cada incremento repetiu-se o procedimento descrito acima. A Tabela 11 contém os resultados obtidos para o solo de Curitiba da determinação da umidade para o solo seco e com os seus incrementos de água.

$$Umidade\ g\% = \frac{\text{Peso da Umidade (g)} \times 100 (g)}{\text{Peso da amostra (g)}} . \quad \Rightarrow \text{Eq. 3.1}$$

Tabela 11 – Resultados da determinação da umidade para o solo de Curitiba seco e com os incrementos de água.

UMIDADE							
Número	Seco	50ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O	250 ml H ₂ O	300 ml H ₂ O
Cap+S+A	10,92	13,48	13,12	14,74	14,56	19,51	17,64
Cap+Solo	10,82	13,14	12,57	13,69	13,76	17,01	15,58
Cápsula	9,17	10,64	9,82	9,89	11,49	10,91	10,76
Água	0,1	0,34	0,55	1,05	0,8	2,5	2,06
Solo Seco	1,65	2,5	2,75	3,8	2,27	6,1	4,82
Umidade	6	13	20	27	35	41	42

3.2.3.2.2 – DETERMINAÇÃO DA RESISTIVIDADE DO SOLO EM LABORATÓRIO

Para a obtenção da resistividade do solo em laboratório foi determinada a equação da reta que representa a resistência do solo em função da corrente

pelo potencial aplicado. Para isso, transferiu-se o solo previamente separado para uma caixa padrão "soil box". A caixa padrão estava dentro de uma bandeja de aço inox. Dentro dessa bandeja, estava a cápsula de porcelana que continha o solo a ser analisado. O solo que sobra da caixa padrão estava dentro da cápsula grande contida na bandeja.

Com o auxílio de um voltímetro de alta impedância e uma fonte de corrente alternada aplicou-se ao solo em estudo, uma faixa de diferentes potenciais (10000 a 90000 mV) e determinou-se a corrente resultante para cada potencial aplicado (ver coluna 1 da Tabela 12). Após a medição, o solo contido na caixa padrão foi colocado juntamente com o outro solo que se encontra dentro da cápsula grande dentro da bandeja.

Adicionou-se água destilada na proporção de 5% (50ml) em volume, em relação ao volume do solo seco, homogenizou-se o solo com as mãos, transferiu-se parte desse solo para a caixa padrão, aplicou-se novamente uma faixa de diferentes potenciais e obteve-se as diferentes correntes resultantes. Após a medição, o solo contido na caixa padrão foi colocado juntamente com o outro solo que se encontra dentro da cápsula grande dentro da bandeja. Efetuou-se novas adições de água destilada com incremento de 5% (50 ml), e repetiu-se o procedimento anterior. A Tabela 12 demonstra os valores de corrente obtidos para cada potencial aplicado nas respectivas condições do solo.

Tabela 12 - Valores de corrente obtidos para cada potencial aplicado nas respectivas condições do solo (solo Curitiba).

Potencial aplicado em (mV)	Valores de corrente obtidos (mA) para cada potencial aplicado(mV) nas respectivas condições do solo						
	Seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O	250 ml H ₂ O	300 ml H ₂ O
10000	0,017	0,136	1,655	17,04	18,4	16,7	24,3
20000	0,027	0,252	5,07	35,0	37,8	34,2	48,7
30000	0,042	0,394	7,52	51,8	56,0	49,6	74,9
40000	0,054	0,525	10,14	70,0	75,9	67,4	101,3
50000	0,068	0,642	12,73	88,8	95,5	84,4	125,3
60000	0,078	0,788	15,48	107,2	115,5	105,7	149,7
70000	0,092	0,917	18,18	127,5	136,9	120,1	179,2
80000	0,103	1,049	20,6	146,5	153,6	138,3	205
90000	0,113	1,144	22,3	163,0	172,5	151,7	228

Com os valores da variação do potencial e da corrente obtida para cada uma das situações do solo analisado (solo seco, solo 50 ml H₂O; 100 ml H₂O; 150 ml H₂O, 200 ml H₂O, 250 ml H₂O e 300 ml H₂O) plotou-se o gráfico e determinou-se a equação da reta para cada situação. Estas retas representam a resistência do solo em função da corrente pelo potencial aplicado. Estes valores estão demonstrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Equações das retas que representam a resistência do solo em função da corrente pelo potencial aplicado para o solo Curitiba.

Situação do Solo	Equação da reta
Seco	$Y = -3710,75 + 813799,20 X$
50 ml H ₂ O	$Y = -363,47 + 77522,02 X$
100 ml H ₂ O	$Y = 1507,50 + 3839,30 X$
150 ml H ₂ O	$Y = 1428,91 + 541,79 X$
200 ml H ₂ O	$Y = 692,01 + 514,76 X$
250 ml H ₂ O	$Y = 421,66 + 580,92 X$
300 ml H ₂ O	$Y = 844,51 + 389,30 X$

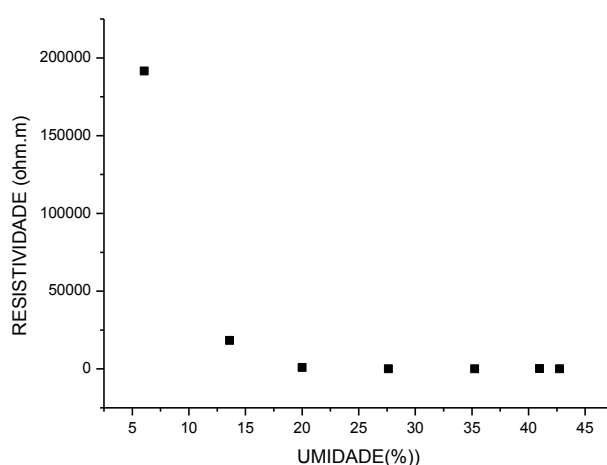
Com as equações da reta do solo seco e dos incrementos de água, calculou-se a resistividade do solo para cada situação através da multiplicação do coeficiente angular pelo fator geométrico da caixa “Soil Box” (0,235294) e plotou-se um gráfico com os valores de resistividade assim obtidos, em função do teor de umidade. A resistividade foi calculada conforme a norma NBR 7117/81 [66]. A Tabela 14 demonstra o valor da resistividade encontrada a partir das equações das retas que representará a resistência do solo em função da corrente pelo potencial aplicado.

Tabela 14 - Valores da resistividade do solo de Curitiba.

Umidade (%)	Resistividade (ohm.m) = (resistência * 0,235294)	Resistência (ohm)
6,06	191482,07	813799,20
13,60	18240,47	77522,02
20,00	903,36	3839,30
27,63	127,48	541,79
35,24	121,12	514,76
40,98	136,69	580,92
42,74	91,60	389,30

Com os valores da resistividade do solo e da umidade plotamos o gráfico da Figura 13 para o solo de Curitiba. Observa-se na Figura 13, que a resistividade diminui à medida que se acrescenta água. Porém, após uma certa quantidade de água, é observado um estado de estabilização da resistividade. O decréscimo da resistividade está relacionada à condutividade do material, que é uma função do teor de água, fator diretamente relacionado com a solubilidade dos sais existentes.

No entanto em alguns casos, a curva de resistividade em relação à porcentagem de água poderá apresentar um aumento da resistividade. Caso a resistividade aumente com a porcentagem de água, o ponto em que a resistividade começará a aumentar será o ponto em que o solo estaria se fragmentando em pedaços muito pequenos.


Figura 13 - Representa a resistividade do solo de Curitiba em função da porcentagem de variação de umidade.

3.2.3.3 - CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (CR_{H_2O})

Para a determinação da capacidade de retenção de água utilizou-se a norma ASTM D 2017-81(86) [67], sendo o resultado expresso em porcentagem de perda de peso, devido à evaporação da água [110].

Para o solo Curitiba os valores estão representados na Tabela 15. Para este solo a porcentagem de água no ponto de retenção foi de 32%. Com a determinação deste valor podemos classificar o solo conforme a Tabela 16 [67].

A capacidade de retenção de água representa a umidade que o solo terá, na sua maior parte do tempo. Este fator está relacionado com a penetração de água no solo pelo efeito de capilaridade. Assim a resistividade nesta porcentagem é a resistividade mais representativa do solo.

Tabela 15 - Porcentagem de água no ponto de retenção para o solo de Curitiba.

RETENÇÃO DE ÁGUA			
Número	1	2	3
Cap+S+A	15,03	13,22	17,97
Cap+Solo	14,03	12,67	16,29
Cápsula	10,98	10,93	11,13
Água	1,0	0,55	1,68
Solo seco	3,05	1,74	5,16
Umidade (%)	32,787	31,609	32,558
Média	32		

Tabela 16: Classificação do solo com base na porcentagem de água no ponto de retenção.

CR_{H_2O} (%)	Classificação do solo
< 30	Solo seco
30 a 40	Solo normal
> 40	Solo úmido

3.2.4 - ENSAIO ELETROQUÍMICO

3.2.4.1 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE REPOUSO DO AÇO AISI 1020

A determinação do potencial de repouso do aço serve como um indicativo da corrosão pelo solo, devido à redução do oxigênio e dos íons hidrogênios dissolvidos na umidade do solo.

A monitoração do potencial de repouso ou potencial de corrosão em circuito aberto (E_{corr} ou OCP – Open Circuit Potential) [111,112,113] de um metal específico (ET) ao longo do tempo pode ser usada para se determinar o tempo mínimo necessário até que o metal atinja o seu estado estacionário em um eletrólito em particular [112].

Logo após o metal ser exposto ao eletrólito, ocorre uma variação desse potencial ao longo de um determinado tempo, intervalo este necessário para que o metal possa transformar o filme óxido, normalmente formado sobre a sua superfície, na dupla camada elétrica (DCE). Ou seja, a mudança de potencial se deve a um processo de acomodação eletroquímica entre essa DCE e o eletrólito.

Quando sobre a superfície do metal se forma um filme passivo denso que protege o mesmo do prosseguimento do processo corrosivo, há um aumento do potencial. Este potencial pode ser denominado de potencial de repouso ($E_{rep.}$), pois existe um resíduo elétrico referente à queda ôhmica do filme formado além do potencial elétrico.

A determinação do potencial de repouso foi realizada através do monitoramento da diferença de potencial com um arranjo simples de dois eletrodos, sendo um deles o material em estudo, na forma revestida ou não, que atuava sempre como o eletrodo de trabalho (ET) e tendo como eletrodo de referência o eletrodo de cobre/sulfato de cobre saturado (Cu/Cu(II)) descrito pela norma ASTM C-876 [114] e é, segundo Van Daveer e Pullar [115,116] o mais comumente usado.

O monitoramento do potencial versus tempo, permite conhecer o comportamento geral à corrosão dos eletrodos de trabalho. Adicionalmente, o grau de recobrimento do substrato pelo revestimento pode ser estimado a partir

da comparação entre os potenciais de repouso das amostras revestidas e não revestidas [117, 118].

Por fim, deve ser lembrado que nenhuma corrente externa flui na direção ou a partir de um metal (ET), quando este se apresenta a um potencial de repouso, mesmo que ele esteja corroendo e, portanto, haja uma corrente de corrosão (I_{corr}). Para conhecer o potencial de corrosão e a corrente de corrosão, costuma-se construir curvas potenciodinâmicas.

Os 6 tipos de solos em estudo foram usados como eletrólitos para o monitoramento do Erep vs tempo.

3.2.4.2 - pH DO SOLO

O valor do pH no solo é usado como complemento do parâmetro “resistividade do solo”, pois com este valor é possível classificar o solo quanto a sua corrosividade (vide Tabela 17). Além da corrosão, o pH tem relação com a condutividade do solo e, portanto tem relação indireta com a resistividade do solo. A medida do pH foi realizada no pH-metro Stik TM pH 100.

Tabela 17 - Corrosividade do solo com base no pH do solo [119].

pH	Corrosividade do solo
> 6	Pouco agressivo
4 a 6	Média agressividade
< 4	Agressivo

3.2.4.3 - DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE NO PONTO DE RESISTIVIDADE MÍNIMA DO SOLO

A condutividade no ponto de resistividade mínima do solo foi obtida pelo condutímetro Cole-Parmer DV-19820-00. O principal uso da condutividade é obter, de forma indireta, o parâmetro “resistividade mínima do solo”, conforme o item 3.2.3.2, pois com ele é possível classificar o solo quanto a sua condutividade (vide Tabela 18). Para execução destas medições os solos se

encontravam nas condições de saturação, ou seja, o solo se encontra com um teor de umidade superior a sua capacidade de retenção de água (CR_{H_2O}).

Tabela 18 - Classificação do solo com base na resistividade mínima [120].

$\rho_{\text{mínima}} (\Omega.m)$	Classificação do solo
> 1000	Pouco Condutivo
100 a 1000	Normal
< 100	Condutivo

3.2.4.4 - DETERMINAÇÃO DA SOBRETENSÃO DO HIDROGÊNIO

Pela determinação da sobretensão do hidrogênio (η_{H_2}) foi possível determinar o grau de corrosividade do solo devido à redução dos íons de hidrogênios existentes na umidade do solo. A Tabela 19 contém os critérios para corrosividade de solos, com base na sobretensão do hidrogênio [89] baseado no potencial de repouso.

Para se determinar o valor da sobretensão de hidrogênio em relação ao potencial de repouso (η_{H_2}), para o solo em estudo foi necessário obtermos o valor do pH e o valor do potencial de repouso (E_{Repouso}). Com o valor do pH encontramos o valor do potencial reversível ou de equilíbrio do hidrogênio ($E_{H_2}^{H_2}$) através da aplicação da fórmula $E_{H_2}^{H_2} = pH_{\text{lido}} \times 60$. Sabendo-se que o potencial de equilíbrio do hidrogênio em relação ao eletrodo de hidrogênio ($E_{H_2}^{H_2/(H_2/H^+)}$) é calculado pela expressão $E_{H_2}^{H_2/(H_2/H^+)} = E_{H_2}^{H_2} + E_{H_2}^{H_2/(Cu/Cu^{+2})}$ e que o potencial de equilíbrio do hidrogênio em relação ao eletrodo de referência Cu/CuSO₄ ($E_{H_2}^{H_2/(Cu/Cu^{+2})}$) é 320 mV, conseguiu-se calcular o potencial de equilíbrio do hidrogênio ($E_{H_2}^{H_2}$). O valor da sobretensão de hidrogênio em relação ao potencial de repouso (η_{H_2}) foi obtido pelo resultado da equação

$$\eta_{H_2} E_{\text{Repouso}} = E_{\text{Repouso}} - E_{H_2}^{H_2/(H_2/H^+)}.$$

Tabela 19 – Critério para corrosividade de solos, com base na sobretensão do hidrogênio [89], baseado no potencial de repouso.

η_{H_2} (mV)	Corrosividade do solo
Mais positivo que zero	Não agressivo
0 a -150	Pouco agressivo
Mais negativo que - 150	Muito agressivo

3.2.4.5 - RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR

Para este ensaio utilizou-se uma célula de três eletrodos (vide Fig.14). A montagem constituiu-se de um eletrodo de trabalho contendo a área do material a ser analisado e exposto ao eletrólito, um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre saturado. Como eletrólito utilizou-se o solo saturado, ou seja, o mesmo utilizado para a construção do gráfico que representa a curva de resistividade em função da porcentagem de água adicionada ao solo. A utilização deste tipo de eletrólito teve como objetivo reduzir ao mínimo a queda ôhmica.

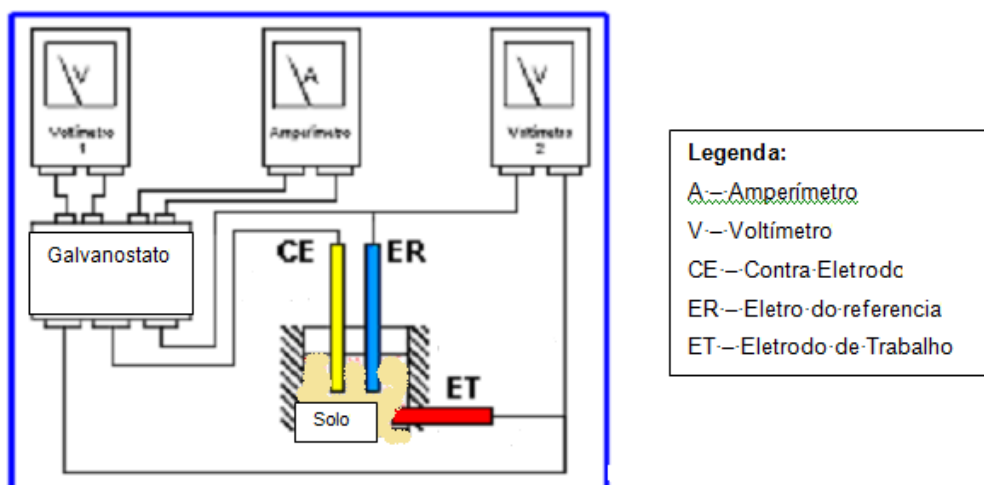


Figura 14 - Diagrama esquemático para ensaios de resistência de polarização linear.

Pelos voltímetros 1 e 2 foram monitorados respectivamente os potenciais de entrada e saída na célula e pelo amperímetro se controlou a corrente injetada pelo Potenciostato/galvanostato modelo 175 da PARC (Princeton Applied Research EG&G) acoplado a uma rampa de potencial modelo 175 da PARC.

Para a construção das curvas eletroquímicas através da técnica galvanostática com e sem Queda Ôhmica, faz-se um incremento da corrente injetada pelo galvanostato para se obter o potencial “Eon” (potenciais em condições de circuito fechado) para cada incremento [101]. Após a estabilização do “Eon” para cada incremento de corrente é necessária a obtenção do potencial “Eoff” (potenciais em condições de circuito aberto). Para isso, faz-se a interrupção da corrente injetada pelo galvanostato [101]. Com a interrupção da corrente o “Eon” cai abruptamente para um determinado valor e, logo em seguida, essa queda de potencial é lenta. O valor da leitura do primeiro potencial que aparece no visor do voltímetro imediatamente ao desligar a chave liga/desliga do galvanostato é o valor de E_{off} . Para cada incremento no valor da corrente mediu-se o potencial E_{off} três vezes e considerou-se o valor médio. De posse dos valores médios obtidos, construiu-se as curvas de polarização potenciodinâmica em condições de circuito fechado e aberto dos potenciais em função da densidade de corrente incrementada.

A resistência de polarização foi obtida através do coeficiente angular da equação da reta determinada pelo gráfico que representa a curva de polarização potenciodinâmica em condições de circuito aberto dos potenciais em função das densidades de correntes incrementadas.

3.2.5 - ENSAIO QUÍMICO

3.2.5.1 PREPARAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO

Para se realizar a análise química do solo em estudo, foi necessária a preparação do extrato aquoso. Para tanto em um recipiente contendo 250 ml de água destilada, adiciona-se 100g de solo seco passante pela peneira 0,42 mm. Esta mistura é agitada durante 30 minutos em agitador mecânico e deixada em repouso por 12 horas para que haja a decantação completa do solo. O sobrenadante desta mistura é o extrato aquoso que foi utilizado para caracterização do solo [121].

3.2.5.2 - pH DO EXTRATO AQUOSO

A medida do pH do extrato aquoso foi realizada pelo equipamento pHmetro Stik TM pH 100, de acordo com a norma ASTM G-51-77/1984 [119].

3.2.5.3 - DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL DO SOLO

Para a realização da análise da acidez total, deve-se fazer a extração dos íons hidrogênios que estão ligados ao solo. Para tanto, em um recipiente adiciona-se 250 ml de cloreto de potássio (KCl 1M), adiciona-se 100g de solo seco passante pela peneira 0,42 mm. Esta mistura é agitada durante 30 minutos em agitador mecânico e deixada em repouso por 12 horas para que haja a decantação completa do solo. O sobrenadante desta mistura é o extrato aquoso que foi utilizado para determinação da acidez total do solo.

Pipeta-se 25 ml do sobrenadante através de uma pipeta volumétrica e coloca-se em um Erlem de 125ml. Coloca-se 3 gotas do indicador fenolftaleína (1g de fenolftaleína sal em 100ml de etanol) no Erlem (a solução ficará incolor) e titula-se com uma solução padrão de hidróxido de sódio 0,1N, através de uma bureta de 10ml com escala de 0,1ml em 0,1ml. O ponto de viragem pode ser verificado pelo aparecimento de uma solução vermelha. Este é o valor da acidez total do solo [122]. Desta forma podemos avaliar a corrosividade do solo com base na acidez total. Ver Tabela 20.

Tabela 20 - Avaliação da corrosividade do solo com base na acidez total.

Acidez total (meq/100g solo)	Corrosividade do solo
< 0,235	Pouco agressivo
0,235 a 5	Média agressividade
> 5	Agressivo

3.2.5.4 - DETERMINAÇÃO DE CLORETOS

A quantidade de cloretos está relacionada com a corrosividade e condutividade do solo. Os aços expostos em solo com altos teores de cloretos formam cloretos ferrosos, que por serem solúveis, não oferecem proteção ao aço. Os altos teores de cloretos também permitem uma maior condutividade do solo, pois diminuem a resistividade, aumentando desta forma o processo corrosivo. A determinação dos cloretos é feita a partir da norma ASTM D 512 [123]. Desta forma podemos classificar a corrosividade do solo com base na quantidade de cloretos existentes. Ver Tabela 21.

Tabela 21 - Classificação da corrosividade do solo com base na quantidade de cloretos.

Cloretos (ppm)	Corrosividade do solo
< 40	Pouco agressivo
40 a 180	Média agressividade
> 180	Agressivo

3.2.5.5 - DETERMINAÇÃO DE SULFATOS (SO₄)

A quantidade de sulfatos está relacionada com a condutividade do solo e com a probabilidade de haver bactérias redutoras de sulfato no solo. O ferro apresentará altas velocidades de corrosão em solos com alto teor de íons sulfato. Quanto maior a condutividade e a quantidade de bactérias redutoras de sulfato, maior será a corrosividade do solo. Desta forma podemos avaliar a corrosividade do solo com base na quantidade de sulfatos existentes. Ver Tabela 22. A determinação dos sulfatos é feita a partir da norma ASTM D 516 [124].

Tabela 22: Classificação da corrosividade do solo com base na quantidade de sulfatos

SO ₄ (ppm)	Corrosividade do solo
<80	Pouco agressivo
80 a 250	Média agressividade
>250	Agressivo

3.2.6 - ENSAIO BIOLÓGICO

A corrosão das estruturas enterradas nos solos pode ser desencadeada pela presença de certos tipos de bactérias. Este tipo de ataque é conhecido como corrosão microbiológica ou bacteriológica. Como ensaio biológico foi determinado o potencial redox nas condições de resistividade mínima do solo.

3.2.6.1 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL REDOX

A obtenção do potencial redox, consistiu na determinação do potencial de oxidação-redução do eletrodo de platina enterrado no solo, medido em relação ao eletrodo de referência Cu/CuSO_4 saturado. Esses dois eletrodos são conectados a um multímetro. O polo positivo do multímetro é conectado ao eletrodo de platina, enquanto que o polo negativo do multímetro é conectado ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre saturado. A leitura do potencial redox é feita em mV. Foram utilizados 15 minutos como tempo de estabilização do potencial. O valor do potencial redox deve ser referenciado ao potencial do eletrodo de referência padrão (eletrodo de hidrogênio) [125].

Tabela 23 – Indicadores da corrosividade do solo através do potencial redução [74].

Potencial Redução (mV ENH)	Aeração	Corrosividade do solo
< 0	Não aerado	Extremamente severa
0 - 100	Fracamente aerado	Severa
100 - 200	Pouco Aerado	Moderada
200 - 400	Aerado	Fraca
> 400	Fortemente aerado	Não corrosivo

3.3 - CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE CORROSIVIDADE DE SOLOS

3.3.1 - ÍNDICE DE TRABANELLI E/OU STEINRATH

Com os valores determinados pelos ensaios físico-químicos realizados nos solos, calculou-se o índice de Trabanelli e/ou Steinrath. Cada valor determinado representa um índice parcial que posteriormente é composto para fornecer o índice total que classifica a corrosividade do solo por este critério. Na Tabela 24 temos os valores dos índices parciais e na Tabela 25, o valor do índice total e a classificação do solo segundo este critério. A Tabela 26 demonstra os parâmetros utilizados no índice de Steinrath modificado, onde o potencial redox é substituído pela BRS [80].

Tabela 24: Valores dos índices parciais segundo Trabanelli e/ou Steinrath [79].

Resistividade (ohm.m)		Potencial redox (mV/NHE)	
Parâmetros do Solo	Índice Parcial	Parâmetros do Solo	Índice Parcial
> 120	0	> 400	+2
120 a 50	-1	400 a 200	0
50 a 20	-2	200 a 0	-2
< 20	-4	0	-4
Cloreto (mg/Kg)		Sulfato (mg/Kg)	
Parâmetros do Solo	Índice Parcial	Parâmetros do Solo	Índice Parcial
< 100	0	< 200	0
100 a 1000	-1	200 a 300	-1
> 1000	-4	>300	-2
PH		Umidade (%)	
Parâmetros do Solo	Índice Parcial	Parâmetros do Solo	Índice Parcial
> 5	0	< 20	0
< 5	-1	> 20	-1

Tabela 25 - Valores dos índices totais e classificação do solo segundo Trabanelli e/ou Steinrath [79].

Classificação do solo	Índice Total de Agressividade
Sem agressividade	0
Pouca agressividade	-1 à -8
Média agressividade	-8 à -10
Alta agressividade	< -10

Tabela 26 - Valores dos índices de Steinrath modificado [80].

Parâmetros do Solo	Índice Parcial
BRS (NMP/g)	
< 2 x 10	+2
< 2 x 10 a 10 ³	0
> 10 ³ a 6 x 10 ⁴	-2
> 6 x 10 ⁴	-4

3.3.2 - ÍNDICE DE STARKEY E WIGHT

O potencial redox é um indicativo da probabilidade de haver bactérias redutoras de sulfatos no solo. A presença deste tipo de bactérias em solos pode desencadear ou acelerar o processo corrosivo de estruturas enterradas nestes solos. Este tipo de ataque é conhecido como corrosão microbiológica. Os casos mais típicos de corrosão microbiológica estão relacionados com bactérias “Desulfovibrio” também conhecidas por “bactérias redutoras de sulfato”.

A quantidade de bactérias redutoras de sulfatos tem relação direta com a corrosão microbiológica do solo. Desta forma podemos avaliar a probabilidade de haver bactérias redutoras de sulfatos no solo com base no potencial redox obtido. A Tabela 27 classifica o solo com base neste critério.

Tabela 27 – Classificação do solo com base no Índice de Starkey e Wight [85].

E_{redox} (mV)	Aeração	Probabilidade de haver bactérias no solo
<300	Não aerado	Muito provável
300 a 400	Pouco aerado	Média probabilidade
>400	Fortemente aerado	Pouco provável

3.3.3- ÍNDICE DE BOOTH

Este método utiliza como parâmetros a resistividade e o potencial de oxirredução (redox) do solo. O parâmetro do teor de água do solo é utilizado como parâmetro adicional quando nos casos limites dos parâmetros citados anteriormente. A Tabela 28 classifica a corrosividade do solo com base neste critério.

Tabela 28 – Classificação da corrosividade do solo com base no critério de Booth [86].

Parâmetros	Corrosividade do solo	
	Corrosivo	Não Corrosivo
Resistividade elétrica ($\Omega.m$)	<20	>20
Potencial redox no pH=7 (V NHE) mV	<400	>400
Teor de água (%)	>20	<20

3.3.4 - ÍNDICE DE GIRARD

Este critério é baseado em um índice de corrosividade calculado que leva em consideração a resistividade do extrato aquoso, a acidez total e a umidade de saturação do solo. Para descobrirmos este índice resolvemos a equação 3.2 e com o valor encontrado classificamos o solo quanto a sua corrosividade (ver Tabela 29), conforme o índice de Girard.

$$C = \frac{R(100 - R)A}{\rho} \Rightarrow \text{Eq. 3.2}$$

onde:

- C é o índice de corrosividade
- ρ é a resistividade do extrato aquoso
- A é a acidez total
- R é a umidade de saturação

Tabela 29 – Classificação da Corrosividade do solo com base no critério de Girard [87].

Índice de corrosividade	Corrosividade do solo
< 10	Pouco agressivo
10 a 100	Média agressividade
> 100	Agressivo

3.3.5 - SOBRETENSÃO DO HIDROGÊNIO

Com o valor da sobretensão do hidrogênio obtido de acordo com o item 3.4.8 (Determinação da Sobretensão do Hidrogênio) e através do critério da Tabela 19, o solo em estudo foi classificado.

3.3.6 - ÍNDICE DE STRATFULL

Este critério utiliza como parâmetro o valor da resistividade mínima obtida conforme o procedimento descrito no item 3.4.3 e o do valor pH do solo obtido conforme o procedimento descrito no item 3.4.6. O critério de avaliação do solo é feito na forma do ábaco que está produzido na Figura 15 [90].

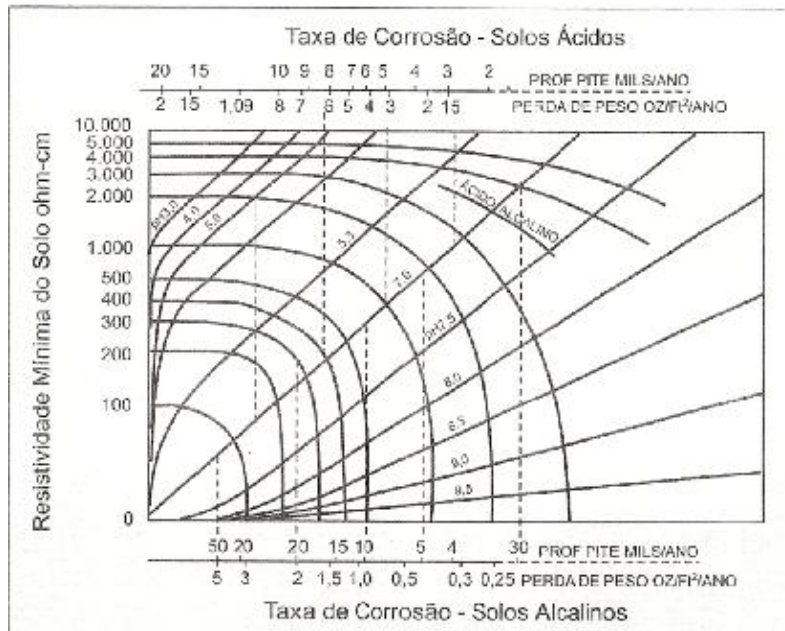


Figura 15 - Taxa de corrosão do aço em solos ácidos ou alcalinos segundo o critério de Stratfull.

3.3.7 - ÍNDICE DO DEPARTAMENTO DE TRANSPORTE DO ESTADO DA CALIFÓRNIA (USA)

Este critério utiliza como parâmetros o valor da resistividade mínima obtida conforme o procedimento descrito no item 3.4.3 e o do valor pH do solo obtido conforme o procedimento descrito no item 3.4.6. O critério de avaliação do solo é feito na forma do ábaco que está produzido na Figura 16 [91].

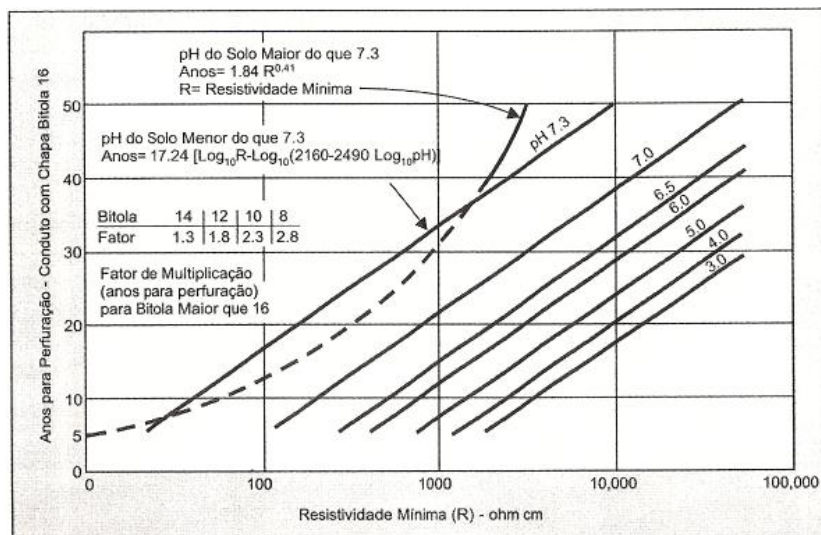


Figura 16 - Tempo de perfuração de dutos fabricados com chapas de aço galvanizado em contato com o solo.

3.4 - DETERMINAÇÃO DA RESISTIVIDADE MÍNIMA, DA CONSTANTE DE STERN & GEARY E DA SOBRETENSÃO DO HIDROGÊNIO

A resistividade mínima do solo foi obtida conforme item (3.2.3.2). O principal uso da resistividade mínima é, de forma indireta, classificar o solo quanto a sua corrosividade (vide Tabela 18). A partir da resistividade mínima também é possível ter uma idéia aproximada da taxa de corrosão do aço no solo. Os Coeficientes de Stern & Geary utilizados neste trabalho foram os definidos na Tabela 4, aproximação da constante de Stern- Geary feitas por Wolyneck, que foi justificada pelo item 2.8.3.7.14. O principal uso da constante de Stern & Geary é, de forma indireta, ter uma concepção aproximada da taxa de corrosão do aço nos solos estudados. Para se determinar o valor da sobretensão do hidrogênio do aço AISI 1020 no solo, é necessário obter o valor do pH e do potencial de repouso ($E_{rep.}$) do aço exposto nestes solos, conforme mencionado no item 3.2.4.1. O principal uso da sobretensão do hidrogênio é classificar a corrosividade do solo segundo este critério.

3.5 - DETERMINAÇÃO DA REGIÃO ESTACIONÁRIA DO HIDROGÊNIO NO PROCESSO CORROSIVO

Para análise das curvas de polarização, usou-se o método de aproximação de altos potenciais, onde faz-se considerações sobre a sobretensão (η). Com objetivo de aplicar Tafel para altos valores de η ($\eta_c \ll 0$ ou $\eta_a \gg 0$), onde a influência da reação catódica sobre o ramo anódico e vice-versa torna-se desprezível para valores muito afastados do E_{corr} . Para estas condições, adotou-se como prática desprezar valores de correntes anódicas que contribuíram com menos de 1% das corrente catódicas e vice-versa. Para estar certo de se obter as constantes de Tafel em uma região de estabilização empregou-se um $|\eta| > 118$ mV que corresponde a sobretensão de segurança do H_2 a partir do qual, construindo-se a curva de polarização catódica obter-se-á uma reta semelhante à reta de Tafel [97].

A partir da resistência de polarização linear, é encontrado um E_{on} e em seguida um E_{off} para cada valor incrementado de corrente pelo galvanostato.

Com os valores de cada incremento de corrente injetada calculamos a densidade de corrente (i) que é obtido conforme a fórmula $i = \frac{I}{A_{E.T}}$, onde “ $A_{E.T}$ ” é a área do eletrodo de trabalho e I é a intensidade da corrente injetada pelo galvanostato. Calcula-se em seguida o logaritmo de cada densidade de corrente encontrada. Os valores obtidos das densidades de corrente (i), o potencial E_{off} e o logaritmo (i), estão demonstrados na Tabela 30.

Tabela 30 - Valores das densidades de corrente (i), potencial “off” e logaritmo da densidade de corrente para o solo Castro.

i ($\mu A/ cm^2$)	$\log i$	E_{off} (mV)
2,77	0,44	-667
3,46	0,54	-673
3,90	0,59	-678
4,34	0,64	-681
5,03	0,70	-687

Após esta etapa, determina-se a equação da reta obtida da relação entre a densidade de corrente “ i ” e E_{off} (Tabela 30). Os valores do coeficiente linear e angular obtidos para este caso foram $a = -643$ e $b = -9$, onde “ a ” representa um valor constante próximo do $E_{repouso}$ e “ b ” a resistência de polarização linear (R_{PL}). Para garantir que estaremos na região estacionária, onde predomina a reação catódica de redução do hidrogênio é necessário que se extrapole os valores obtidos do ensaio, e que:

- o potencial aplicado seja 100 mV mais catódico em relação ao potencial de repouso e a região linear seja pelo menos de uma década.

Para isso, temos a equação da reta $Y = a + bx$, onde $a = -643$ e $b = -9$. No lugar de X atribuímos valores de densidades de corrente e encontramos o valor de Y que será o correspondente a E_{off} (mV), ou seja, a equação ficará $E_{off_{obtido}} = -643 - 9 \times i_{atribuido}$.

Com os valores de $i_{atribuido}$ encontramos os valores de $\log i_{atribuido}$ e definimos a Tabela 31.

Tabela 31 - Valores de $i_{\text{atribuido}}$ para determinação da região onde predomina a redução por hidrogênio para o solo Castro.

$i_{\text{atribuido}}$	$\log i_{\text{atribuido}}$	E_{obtido}
2,77	0,44	-667
3,46	0,54	-673
3,90	0,59	-678
4,34	0,64	-681
5,03	0,70	-687
10	1,00	-733
17	1,23	-796
27	1,43	-886
37	1,57	-976
47	1,67	-1066
57	1,76	-1156
70	1,85	-1273
80	1,90	-1363
90	1,95	-1453
100	2,00	-1543
110	2,04	-1633
120	2,08	-1723
130	2,11	-1813
140	2,15	-1903
150	2,18	-1993
160	2,20	-2083
170	2,23	-2173
180	2,26	-2263
190	2,28	-2353
200	2,30	-2443
210	2,32	-2533
220	2,34	-2623

O potencial de repouso de Castro é de -692 mV. Para garantir a equação de Tafel de hidrogênio, baseado na Tabela 31, temos que o potencial inicial deve ser maior que -792 mV (100 mV mais catódico que o potencial de repouso). Para isso, admitimos os 5 próximos valores em torno deste potencial da Tabela 31.

3.6 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA DO HIDROGÊNIO ($i_{H_2}^0$)

A densidade de corrente de troca do hidrogênio traduz a parcela de potenciais relacionados com a polarização ou deslocamento do equilíbrio da redução do hidrogênio. Sendo a eficácia do eletrodo do hidrogênio alta, o deslocamento do equilíbrio da redução do hidrogênio é dificultado. Isto demonstra que a reação catódica de redução do hidrogênio tem uma grande contribuição para o processo corrosivo e a densidade de corrente de troca é pequena, indicando um solo agressivo.

A partir do potencial reversível ou potencial de equilíbrio do hidrogênio, é possível obter a densidade de corrente de troca do hidrogênio pela relação de Tafel. O valor da densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{H_2}^0$) é determinado pelo ponto onde a reta formada da equação entre $E_{aplicado} - E_{Equil}^{H_2/(H_2/H^+)}$ e $\log i_{atribuidc}$ corta o eixo X.

Onde :

- $E_{aplicado}$ é igual a E_{off} obtido na Tabela 31
- $\log i_{atribuidc}$ referente aos E_{off} obtidos na Tabela 31
- $E_{Equil}^{H_2/(H_2/H^+)}$ obtido conforme item 3.2.4.48 (determinação da sobretensão

do H_2) e para o solo de Castro é demonstrado abaixo.

$$E_{Equil}^{H_2/(H_2/H^+)} = E_{Equil}^{H_2^+} + E_{Equil}^{H_2/(Cu/Cu^{+2})}$$

$$E_{Equil}^{H_2^+} = pH \times 60$$

$$E_{Equil}^{H_2^+} = 5,85 \times 60$$

$$E_{Equil}^{H_2^+} = 351 \text{ mV}$$

$$E_{Equil}^{H_2/(H_2/H^+)} = E_{Equil}^{H_2^+} + E_{Equil}^{H_2/(Cu/Cu^{+2})}$$

$$E_{Equil}^{H_2/(H_2/H^+)} = 351 + 320 \text{ mV}$$

$$E_{Equil}^{H_2/(H_2/H^+)} = -671 \text{ mV}$$

Com os valores de $E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(H_2/H^+)}$ e E_{aplicado} encontramos o valor de $E_{\text{aplicado}} - E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(H_2/H^+)}$ que é demonstrado na Tabela 32 juntamente com os valores de i_{atribuic} e $\log i_{\text{atribuic}}$.

Tabela 32 - Valores para determinação da densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{\text{H}_2}^0$) para o solo Castro.

$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(H_2/H^+)} \text{ (mV)}$	$E_{\text{aplicado}} \text{ (mV)}$	$i_c/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$\log i_{\text{cat.}}$	$E_{\text{aplicado}} - E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(H_2/H^+)}$
-671	-796	17	1,23	-125
-671	-886	27	1,43	-215
-671	-976	37	1,57	-305
-671	-1066	47	1,67	-395
-671	-1156	57	1,76	-485

Com os valores da Tabela 32 de $\log i_{\text{catódico}}$ e $E_{\text{aplicado}} - E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(H_2/H^+)}$ plotamos o gráfico, Figura 17, para determinar a equação da reta que permitirá obter a densidade de corrente de troca do hidrogênio.

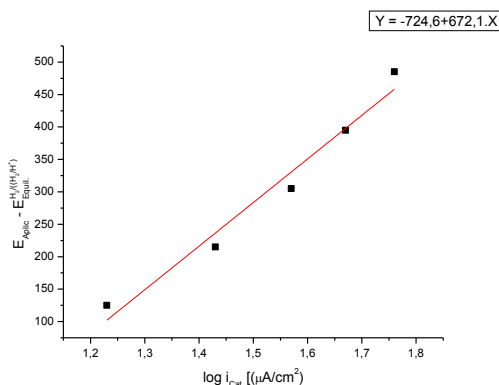


Figura 17 - Determinação da equação da reta para obter a densidade de corrente de troca do hidrogênio ($i_{\text{H}_2}^0$) do solo Castro.

Neste caso temos: $Y = -724,6 + 672,1 X$, onde $Y = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(H_2/H^+)}$ e $X = \log i$. Para $y = 0$ tem-se o $\log i_{\text{H}_2}^0$.

Desta forma:

$$E_{\text{aplicado}} - E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(H_2/H^+)} = -724,6 + 672,1(\log i)$$

ou seja, temos que obter um valor para o $\log i$ quando

$E_{\text{aplicado}} - E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(H_2/H^+)} = \text{zero}$. Neste caso o valor foi 1,1.

Exemplificando:

$$E_{\text{aplicado}} - E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 14,71 \approx \text{zero}$$

logo : $\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 1,1$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 10^{1,1}$$

Desta forma temos que o valor da densidade de corrente de troca do hidrogênio é $i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 12,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o corpo de prova de aço AISI 1020 submetido ao solo de Castro.

3.7 - DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO (R_{PL})

Com os valores da Tabela 30, determina-se a equação da reta obtida da relação entre os valores das densidades de corrente (i) e potencial (E_{off}). Os valores do coeficiente linear e angular obtido para este caso foram ($a = - 643$ e $b = - 9$). O valor $- 9$ corresponde ao valor da resistência de polarização linear (R_{PL}).

3.8 – ESTUDO DOS VALORES EXPERIMENTAIS DE CORRENTE E POTENCIAL DO SISTEMA

Nesta etapa determinou-se a equação da reta obtida da relação entre $\log i$ e E_{off} da Tabela 30. Com o objetivo de construir um gráfico envolvendo todos os processos envolvidos no sistema se faz necessária a extrapolação dos valores obtidos.

Os valores de $i_{\text{atribuido}}$ e os valores de $\log i_{\text{atribuido}}$, $E_{\text{off obtido}}$ estão definidos na Tabela 31. Com os valores, $\log i_{\text{atribuido}}$ e $E_{\text{off obtido}}$ da Tabela 31 traçamos o gráfico (Figura 18) da curva total do processo de redução do aço para o solo de Castro.

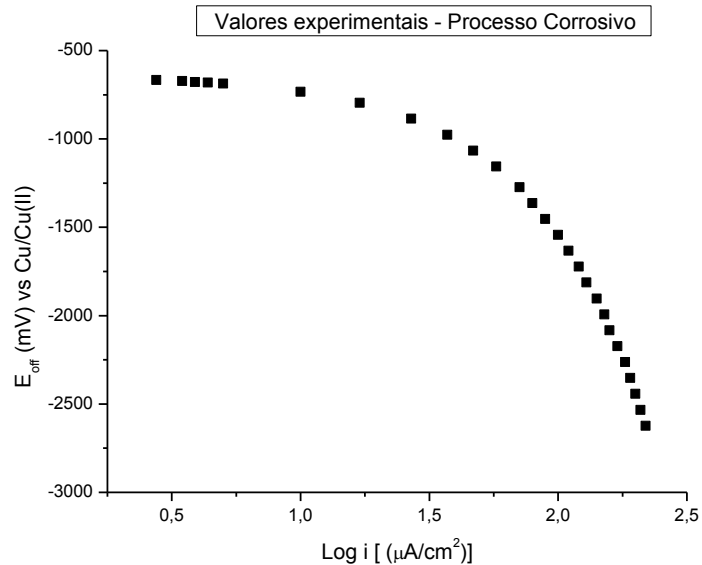


Figura 18 - Curva total do processo de redução e oxidação do aço no solo Castro.

3.8.1 – OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO DE TAFEL PARA O PROCESSO ANÓDICO

Para a obtenção da corrente de corrosão ($i_{corr.}$) é necessária a obtenção da equação anódica referente à oxidação do ferro. Desta forma temos que a partir dos parâmetros da literatura [126] relacionados com a oxidação do ferro e a partir da equação de Nernst para a reação anódica do ferro tem-se:

$$E_{Fe/Fe^{2+}} = E^0_{Fe/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Fe^{2+}}$$

onde:

$E^0_{Fe/Fe^{2+}}$ é o potencial padrão, $\frac{RT}{nF}$ são constante e $a_{Fe^{2+}}$ é atividade do Fe

e que o potencial reversível [102] ou termodinâmico do ferro é:

$$E_{Fe/Fe^{2+}} = -780\text{mV, ECS para } a_{Fe^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

e que a densidade de corrente de troca da oxidação do ferro é:

$$i^0_{Fe/Fe^{2+}} = +4.10^{-6} \text{ A/cm}^2 \text{ para } a_{Fe^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Para a determinação da reta de oxidação anódica do ferro, se plota os valores das colunas “Z” pelos valores da coluna “W” da Tabela 33.

Onde os valores da coluna “Z”, obtidos pela expressão $\text{Log } i_{\text{anódico}} = \text{Log } (i / i_{\text{Fe/Fe}^{+2}}^0)$, representam as correntes relativas ao ramo anódico do processo de oxidação do ferro e os valores da coluna “W”, obtidos pela expressão $E_a = -850 + 60 \cdot \text{Log } (i/4)$, representam os valores relativos aos potenciais do ramo anódico do processo de oxidação do ferro.

3.8.2– OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO DE TAFEL REFERENTE À REAÇÃO CATÓDICA DE REDUÇÃO DO HIDROGÊNIO

A inclinação de Tafel assumida para a redução do hidrogênio foi de 120 mV de acordo com o descrito no item 2.8.3.7.14.

A partir da obtenção do valor da densidade de corrente de troca do hidrogênio (item 4.1.3), foi possível determinar as correntes relativas ao ramo catódico do processo de redução (coluna X), dividindo-se o valor da densidade de corrente aplicada pelo valor da densidade da corrente de troca (vide coluna X da Tabela 33). Os valores do potencial relativo ao ramo catódico do processo de redução foram obtidos conforme a expressão $E_{\text{H}_2} = E_{\text{Revers.}}^{\text{H}_2/\text{H}^+} - 120 \cdot \text{Log } (i / i_{\text{H}_2}^0)$ na coluna “Y” da Tabela 33. Plotando-se o gráfico com os valores da coluna “X” vs coluna “Y”, temos a reta que representa a reação catódica de redução do hidrogênio.

Tabela 33 - Parâmetros eletroquímicos dos processos de reduções e da oxidação do ferro no solo Castro.

Dens.de corr. (i)	A	B	X	Y	Z	W
	Log i	E _{off} (mv)	Log i _{catódico} = Log (i / i _{H₂} ⁰)	E _{H₂} = E _{Revers.} ^{H₂/H⁺} - 120 . Log (i / i _{H₂} ⁰)	Log i _{anódico} = Log (i / i _{Fe/Fe²⁺} ⁰)	E _a = -850 + 60 . Log (i / 4)
2,77	0,44	-667	-0,71	-586	-0,21	-863
3,46	0,54	-673	-0,68	-590	-0,16	-860
3,9	0,59	-678	-0,65	-593	-0,13	-858
4,34	0,64	-681	-0,58	-601	-0,06	-854
5,03	0,70	-687	-0,53	-607	-0,01	-851
10	1,00	-733	-0,48	-613	0,04	-848
17	1,23	-796	-0,42	-621	0,10	-844
27	1,43	-886	-0,12	-657	0,40	-826
37	1,57	-976	0,18	-693	0,63	-812
47	1,67	-1066	0,36	-714	0,83	-800
57	1,76	-1156	0,48	-729	0,97	-792
70	1,85	-1273	0,58	-740	1,07	-786
80	1,90	-1363	0,66	-750	1,15	-781
90	1,95	-1453	0,72	-758	1,24	-775
100	2,00	-1543	0,78	-765	1,30	-772
110	2,04	-1633	0,83	-771	1,35	-769
120	2,08	-1723	0,88	-777	1,40	-766
130	2,11	-1813	0,92	-781	1,44	-764
140	2,15	-1903	0,96	-786	1,48	-761
150	2,18	-1993	0,99	-790	1,51	-759
160	2,20	-2083	1,03	-794	1,54	-757
170	2,23	-2173	1,06	-798	1,57	-756
180	2,26	-2263	1,08	-801	1,60	-754
190	2,28	-2353	1,11	-804	1,63	-752
200	2,30	-2443	1,13	-807	1,65	-751
210	2,32	-2533	1,16	-810	1,68	-749
220	2,34	-2623	1,18	-813	1,70	-748

3.8.3 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES TOTAIS DE CORRENTE E POTENCIAIS DO SISTEMA

A partir das colunas X e Y, W e Z, e A e B da Tabelas 33, plotou-se o gráfico da Figura 19 onde as retas triângulo (▲), círculo (●) e a curva quadrado (■), representam respectivamente as reações anódicas, catódicas e totais das correntes e potenciais envolvidos no processo corrosivo do aço AISI 1020 no solo Quarto Centenário.

A partir da Figura 19 podemos determinar o potencial de corrosão e a corrente de corrosão. Estes valores são determinados pela intersecção da reta que representa o processo anódico (●) com a curva dos resultados experimentais (■). Para o solo Castro temos que o potencial de corrosão (E_{corr}) é de -780 mV e que a corrente de corrosão é de $14,3 \mu A/cm^2$.

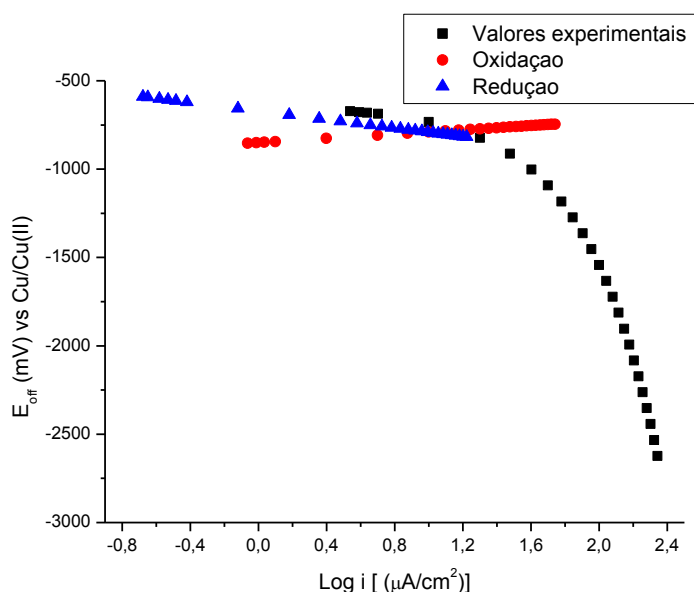


Figura 19 – Processos de redução e de oxidação do aço no solo de Castro.

Pela Figura 19, observa-se que o potencial de corrosão está em -780mV versus cobre/sulfato de cobre saturado e a corrente de pseudo corrosão (na presença da Queda Ôhmica) está em torno de $14,3 \mu A/cm^2$. Com o objetivo de proteger este corpo de prova com polarização real de 100 mV mais catódico que o potencial de corrosão na presença de Queda Ôhmica, é necessário

injetar próximo de $26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, que é a corrente no potencial de -880 mV versus Cu/Cu(II) saturado.

O potencial de repouso para o corpo de prova em análise foi de -690 mV em relação ao eletrodo de Cu/Cu(II) saturado. A diferença existente entre o potencial de repouso e o potencial de corrosão fornece o valor da Queda Ôhmica (IR) existente no sistema (90 mV).

3.9 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE NECESSÁRIA PARA PROTEÇÃO DO AÇO EM SOLOS (i_p)

Para que um corpo de prova de aço esteja protegido é necessário calcular a densidade de corrente para sua proteção. Esta densidade de corrente é representada por i_p . O valor de i_p é calculado pela equação $i_p = \frac{100}{R_{PL}}$, onde o valor 100 é o valor de potencial acrescido ao potencial de repouso no sentido catódico. Pela técnica do decaimento dos 100 mV , sabe-se que para um sistema não muito agressivo, a (i_p), apresenta valores próximo da corrente limite para a redução do oxigênio. O potencial de repouso do aço nesse tipo de solo situa-se entre o potencial de equilíbrio do oxigênio e o potencial de equilíbrio do Fe(0)/Fe(II).

Neste caso, o aço sofre efeito conjunto de dissolução ativa por estar dentro do domínio de corrosão do aço e redução do oxigênio na superfície do aço devido estar abaixo da linha de equilíbrio do O_2/OH^- . Portanto, a sobretensão envolvida na reação catódica, pode ser representado pela soma da sobretensão ativacional (η_A) com a sobretensão da transferência de massa (η_m) [101] e o β_{off} representa a inclinação tipo Tafel para potenciais em condições de circuito aberto.

Para o caso do aço imerso em solo, onde existe a influência da queda ôhmica do solo, para que o aço esteja protegido é necessário obter a densidade de corrente de proteção com queda ôhmica ($i_{P_{\text{Ecorr}}}^{\text{Prot}}(\text{IR})$). Essa $i_{P_{\text{Ecorr}}}^{\text{Prot}}(\text{IR})$ é obtida acrescentando 100 mV mais catódico que o potencial de corrosão.

4 - Resultados e Discussão

4.1-CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

O pó de pentóxido de nióbio e os pós metálicos de cobre, alumínio e níquel adquiridos das empresas, após serem peneirados, misturados e aspergidos pelo processo de aspersão térmica, foram submetidos às etapas de caracterização, com o objetivo de verificar se havia alguma mudança de composição química após passar pela chama oxiacetilênica.

4.1.1 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Após o processo de peneiramento foi obtida a distribuição granulométrica dos pós utilizados nesta pesquisa pelo equipamento de granulometria a laser marca CILAS 920L. A curva de distribuição obtida pelo equipamento foi estreita e o resultado dos diâmetros médios obtidos está demonstrado na Tabela 34. Observa-se pelos resultados que o diâmetro médio dos pós está na faixa de 43 a 50 μm , o que indica que os mesmos apresentam uma uniformidade em termos de diâmetro.

Esta uniformidade do diâmetro é ideal, pois se observa uma relação de redução na quantidade de óxidos formados com o aumento do diâmetro das partículas aspergidas, ou seja, uma diminuição da relação da área superficial/volume. Portanto, se o diâmetro das partículas do pó antes da aspersão apresenta uma homogeneidade, isto implica que, ao passar pelo processo de aspersão teremos uma camada depositada homogeneia, devido à quebra das partículas fundidas e devido a sua projeção até o momento de impacto no substrato [127, 128].

Tabela 34 – Diâmetro médio obtido da distribuição granulométrica dos pós (Nb_2O_5 , Alumínio, Cobre e Níquel).

	Nb_2O_5	Alumínio	Cobre	Níquel
Diâmetro médio (μm)	43,62	49,28	45,33	46,74

4.1.2 - ANÁLISES DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PÓS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX)

Foram realizadas análises da composição química dos pós, por fluorescência de Raios X, após o processo de homogeneização dos compósitos, ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$), com o objetivo de determinar a composição química semiquantitativa dos elementos presentes. Os resultados encontram-se na Tabelas 35. No compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, o cobre contribui com uma percentagem de 44,48 % e o nióbio com 55,52. No compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$, foi determinado além dos elementos alumínio (63,38%) e nióbio (36,29%) o elemento ferro, com uma quantidade pequena da ordem de 0,33%. No compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$, foi determinado além dos elementos níquel (33,65%) e nióbio (62,87%) os elementos: ferro (1,29%), manganês (1,06%), titânio (0,63%) e tungstênio com uma quantidade pequena da ordem de 0,33%. Os elementos ferro, manganês, titânio e tungstênio estão em uma porcentagem pequena, pois são impurezas provenientes dos processos de obtenção dos pós. Devido à diferença de densidade dos elementos no compósito, o elemento que possui a menor densidade, prevalece em maior volume no compósito e no revestimento.

Tabela 35 - Resultado da composição química semiquantitativa dos pós adquiridos após o processo de peneiramento e homogeneização dos compósitos.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$		$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$		$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$	
Análise	Resultado (%)	Análise	Resultado (%)	Análise	Resultado (%)
Cu	44.48	Al	63.38	Ni	33.65
Nb	55.52	Nb	36.29	Nb	62.88
		Fe	0.33	Fe	1.29
				Mn	1.07
				Ti	0,64
				W	0,47

4.1.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS FASES POR DRX

A análise das fases presentes foi realizada com o auxílio do software Crystallographica Search Match, através de padrões estabelecidos pelo ICDD, “International Centre for Diffraction Data”.

As fases presentes nos compósitos, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$, antes da aspersão e depois da aspersão (revestimento), foram analisadas qualitativamente por DRX (Difração de Raios-X). O difratogramas dos compósitos, antes da aspersão podem ser observados pelas Figuras 20,21 e 22 e os obtidos após a aspersão podem ser observados nas Figuras 23, 24, 25.

Na análise do difratograma da Figura 20, 21 e 22, o Nb_2O_5 foi identificado pela ficha nº 37-1468. Por esta ficha, a fase presente é a monoclinica e seus principais planos cristalográficos estão identificados nas figuras. No difratograma da Figura 20, o cobre foi identificado pela ficha nº 04-0836 que apresenta sistema de fase cúbica. No difratograma da Figura 21, o níquel foi identificado pela ficha nº 04-0850 que apresenta sistema de fase cúbica. No difratograma da Figura 22, o alumínio foi identificado pela ficha 04-0787, que também apresenta sistema de fase cúbica. Os principais planos cristalográficos dos elementos cobre, níquel e alumínio, estão identificados e representados nos respectivos difratogramas.

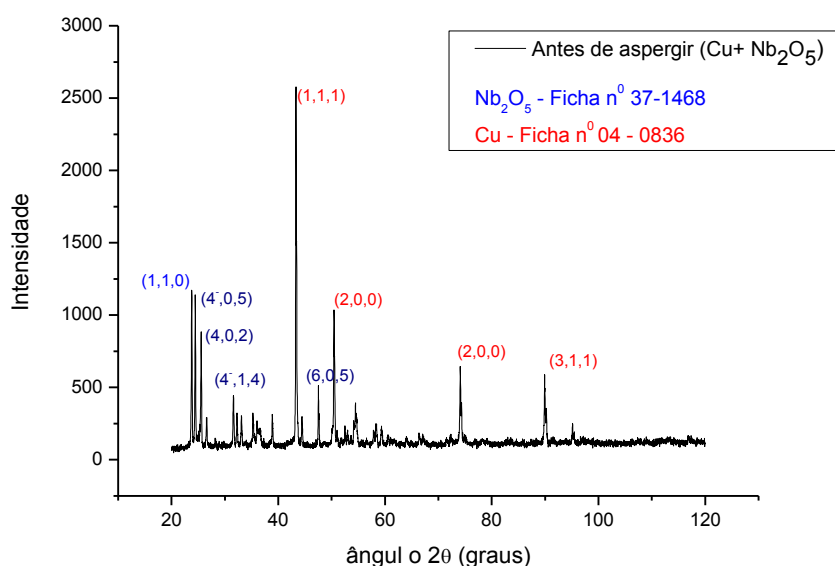


Figura 20 - Difratograma do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ antes da aspersão

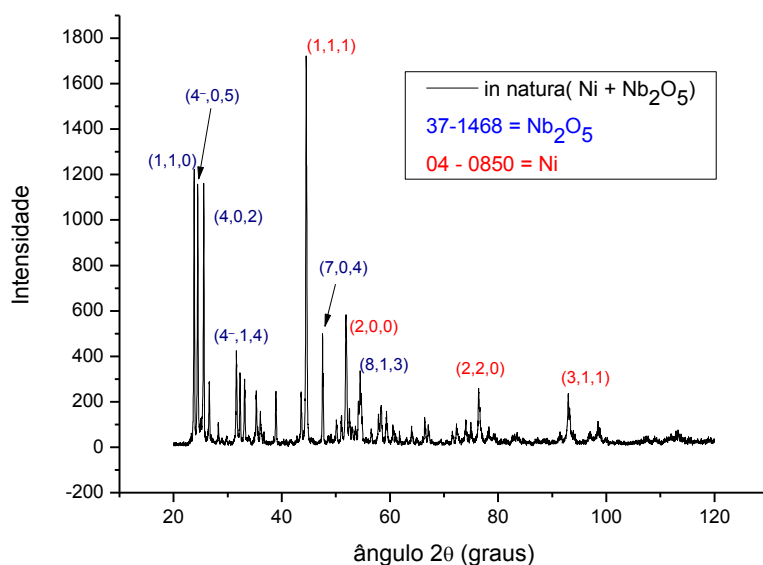


Figura 21 - Difratoograma do composto $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ antes da aspersão.

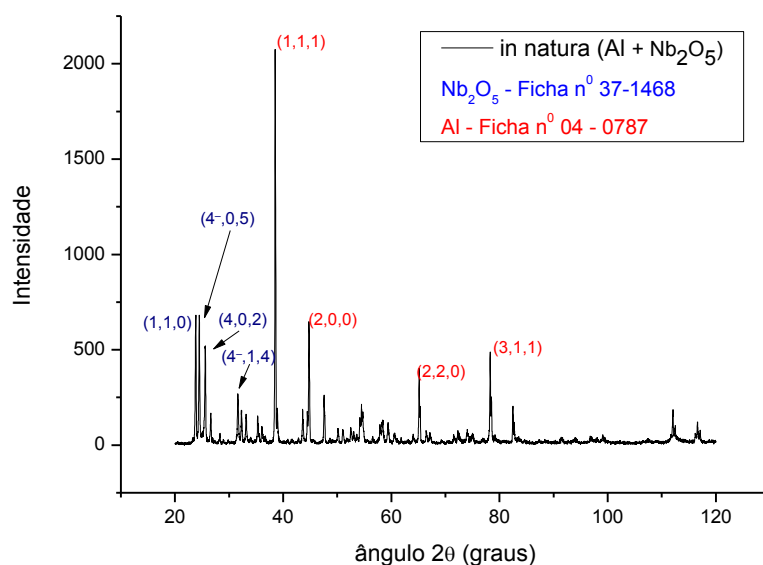


Figura 22 - Difratoograma do composto $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ antes da aspersão

Na análise dos difratogramas das Figuras 23,24 e 25, os elementos: cobre, níquel e alumínio foram identificados pelas mesmas fichas utilizadas anteriormente na sua identificação, ou seja, antes de serem aspergidos. Desta forma, observa-se que não houve mudanças de fases desses elementos.

Já na análise dos difratogramas das Figuras 23,24 e 25 para o Nb_2O_5 foi necessária a utilização das fichas nº 37-1468 e a ficha nº 28-0317 para

identificar os principais planos cristalográficos. A ficha 37-1468 foi a mesma utilizada anteriormente, isto é, o Nb_2O_5 está na fase monoclinica, porém, ao complementar a análise do Nb_2O_5 com a ficha nº 28-0317 esta apresenta a fase hexagonal. Desta forma observou-se uma mudança de fase do Nb_2O_5 após o processo de aspersão.

Estas mudanças de fases do Nb_2O_5 podem estar relacionadas com a temperatura alcançada no processo de metalização e a força (pressão) de impacto da partícula com o substrato. Na Figura 26 [129,130], observa-se esta relação e as mudanças de fases sofridas pelo Nb_2O_5 . Outra possibilidade desta mudança é a relação percentual em peso existente no momento da aspersão dos elementos nióbio/oxigênio e a temperatura alcançada no processo. Na Figura 27 [131], observam-se mudanças de fase quando se leva em conta a relação nióbio/oxigênio pela temperatura alcançada no processo de aspersão.

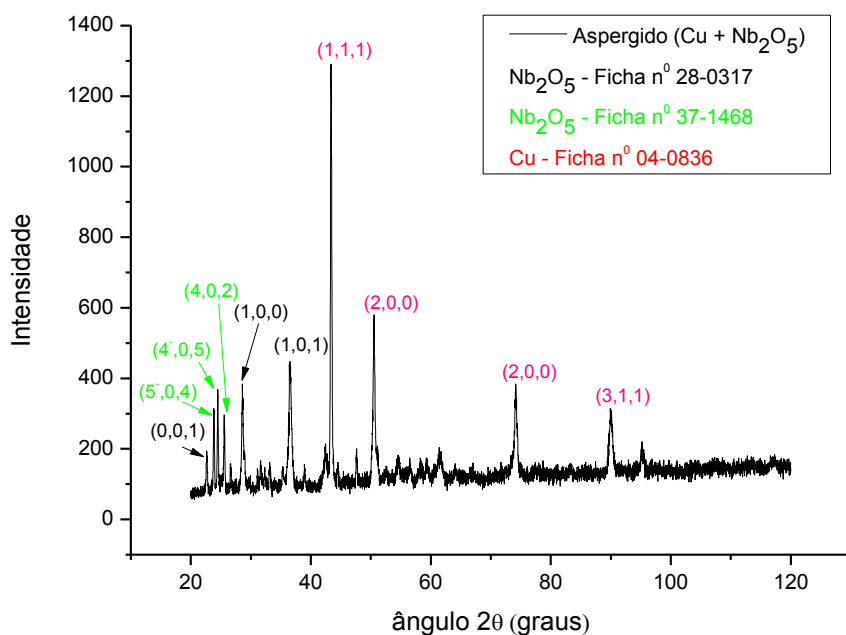


Figura 23 – Difratoograma do composto $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ após a aspersão (revestimento).

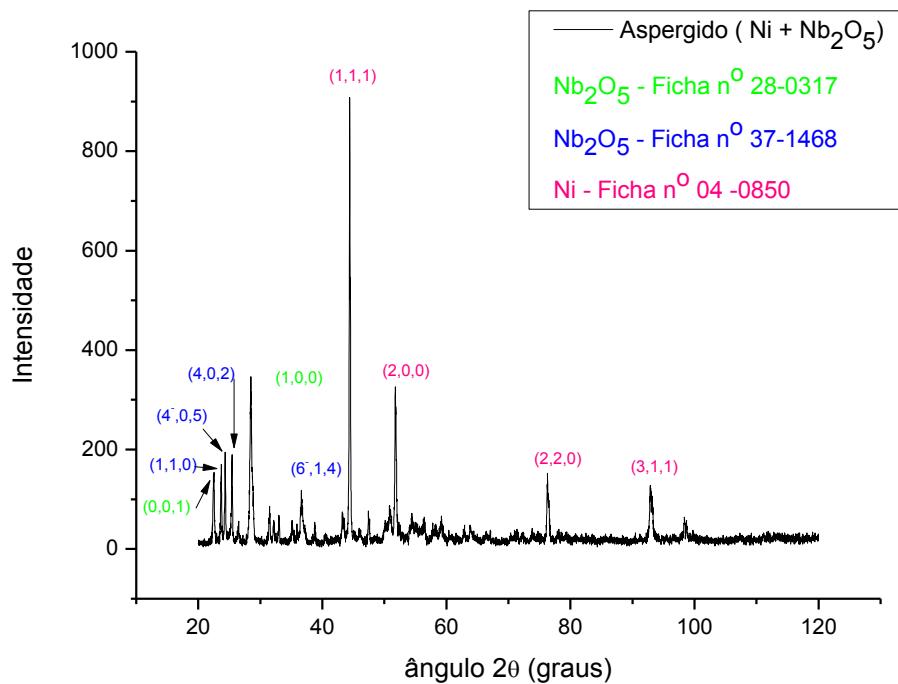


Figura 24 – Difratoograma do composto Nb₂O₅+Ni após a aspersão (revestimento).

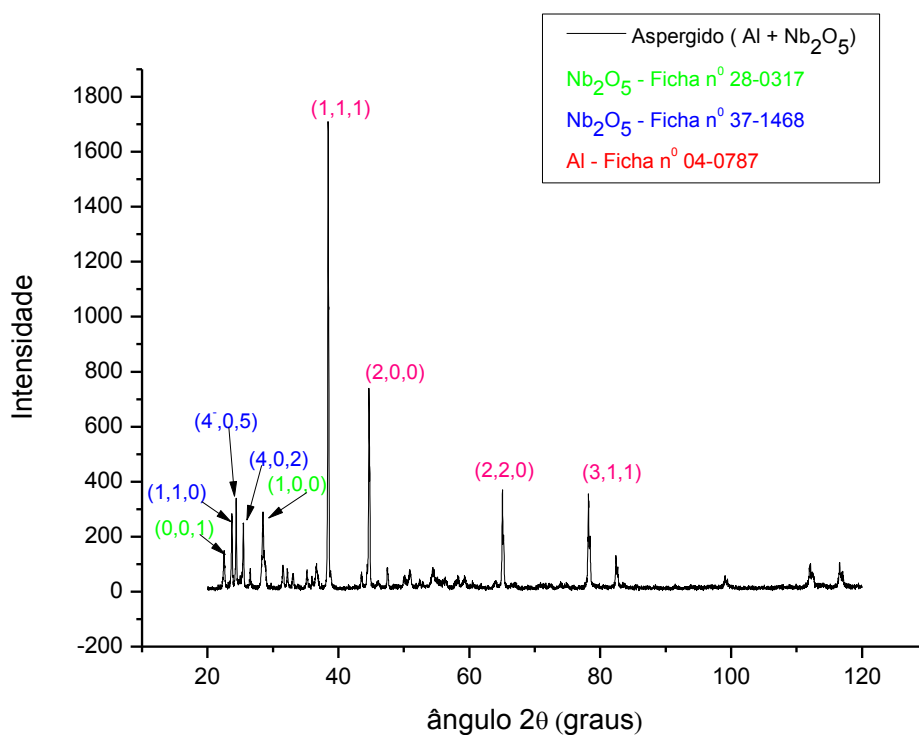


Figura 25 – Difratoograma do composto Nb₂O₅+Al após a aspersão (revestimento).

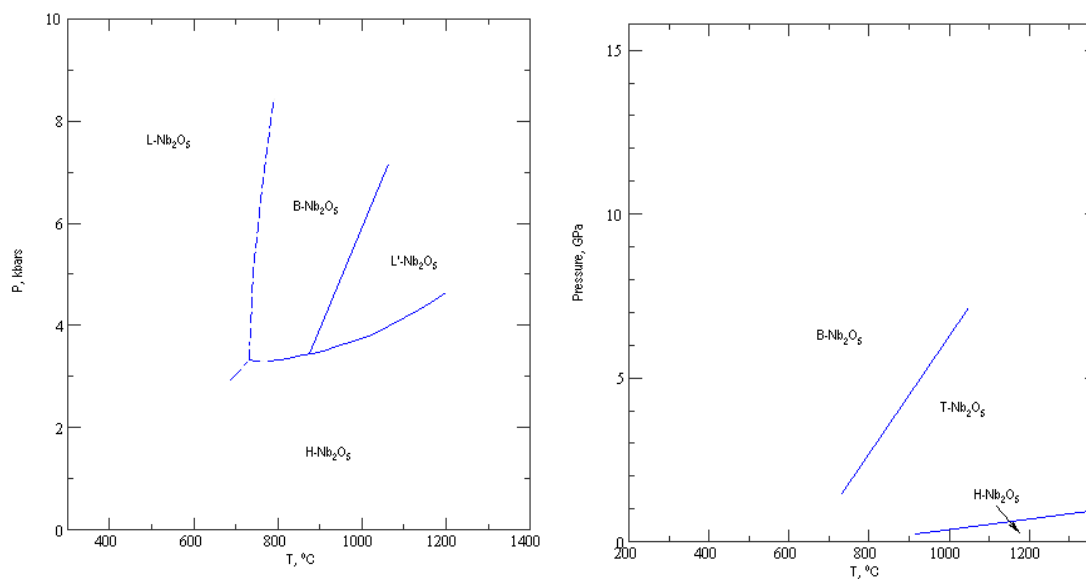


Figura 26 – Representação esquemática das mudanças de fase do Nb_2O_5 em função da temperatura e pressão [129,130].

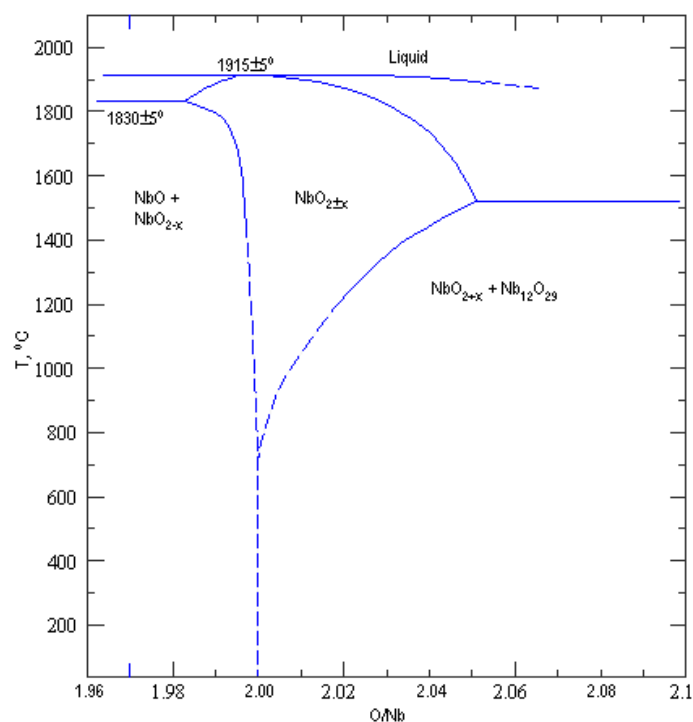


Figura 27 – Representação esquemática das mudanças de fase do Nb_2O_5 em função da porcentagem dos elementos oxigênio/níbio em função da temperatura [131].

4.1.4 – QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS POR EDS

A análise semiquantitativa da composição química dos compósitos, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$, antes da aspersão e após a aspersão, foi realizada por microanálise de energia dispersiva (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de Varredura. Os resultados obtidos pelo ensaio de EDS podem ser constatados nas Tabelas 36 e 37.

Os resultados do EDS, na Tabela 36, demonstram os elementos constituintes de cada composto antes da aspersão e quantifica suas respectivas porcentagens de peso. Ao analisar os revestimentos dos pós aspergidos, pelos resultados do EDS (Tabela 37), observou-se que houve variação das porcentagens de peso dos elementos. Estas variações nas porcentagens nos revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ é devido provavelmente à oxidação (vide item 2.4.3) e volatilização das partículas. Outra possibilidade são as regiões muito heterogêneas existentes nos revestimentos aspergidos, uma vez que, podemos atingir no momento da medição regiões específicas de materiais.

Tabela 36 – Resultados da microanálise de energia dispersiva dos compósitos antes da aspersão.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$			$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$			$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$		
Elemento	Intensidade	%peso	Elemento	Intensidade	%peso	Elemento	Intensidade	%peso
O	8.242	32.188	O	8.808	33.276	O	6.023	18.383
Cu	2.826	32.973	Al	69.241	53.545	Ni	7.934	53.841
Nb	17.194	34.839	Nb	4.627	13.179	Nb	15.626	27.776

Tabela 37 – Resultados da microanálise de energia dispersiva dos compósitos após a aspersão.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$			$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$			$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$		
Elemento	Intensidade	%peso	Elemento	Intensidade	%peso	Elemento	Intensidade	%peso
O	8.694	28.369	O	15.358	35.525	O	7.073	25.085
Cu	4.434	44.686	Al	98.228	39.266	Ni	5.217	45.564
Nb	14.753	26.945	Nb	23.033	25.209	Nb	13,281	29.351

Em conjunto com a microanálise realizada pelo EDS foram obtidos os espectros dos compósitos antes da aspersão e após a aspersão (revestimento). As Figuras 28, 29 e 30 caracterizam os compósitos, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$,

$\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$, antes da aspersão. Pelos espectros obtidos identificou-se os elementos constituintes, que corroboram com os resultados apresentados na Tabela 36.

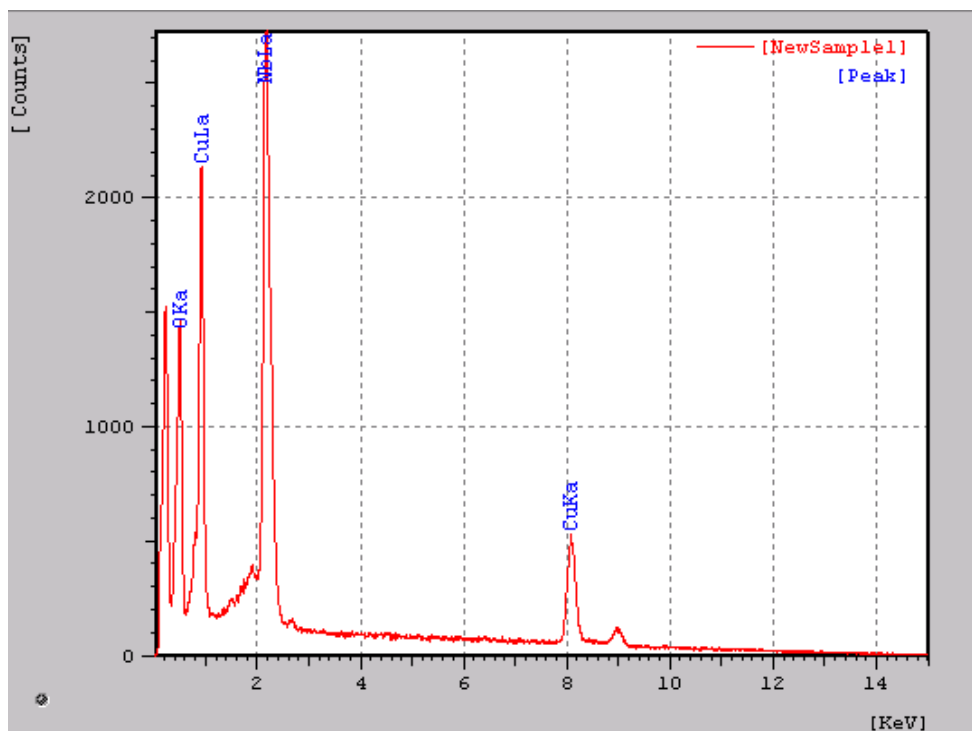


Figura 28 – Representa o espectro obtido do composto $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ antes da aspersão.

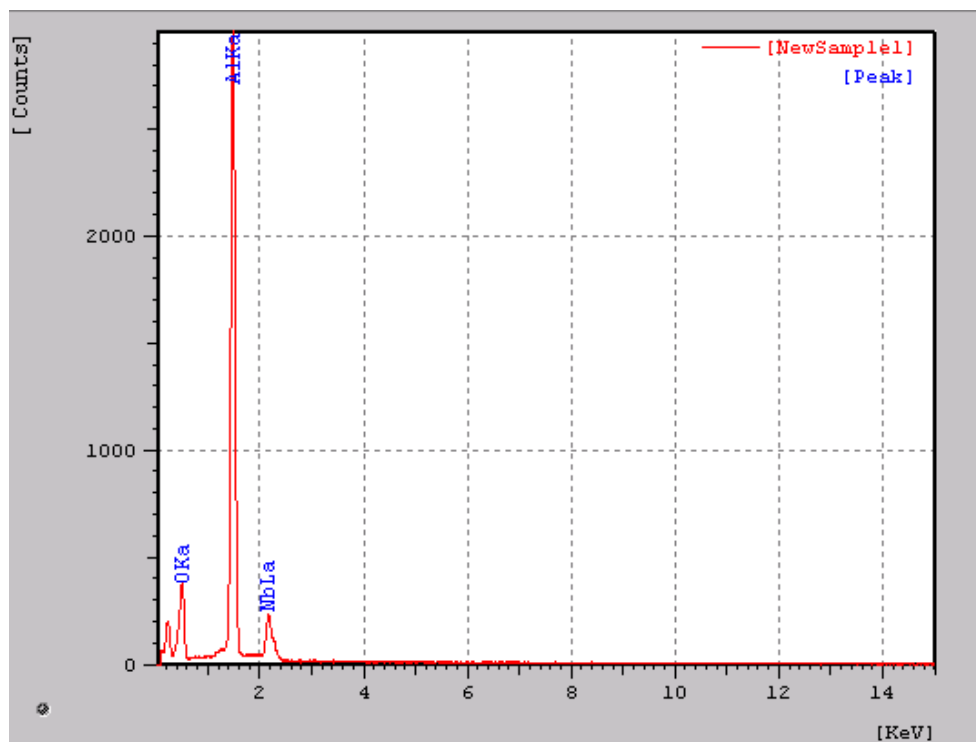


Figura 29 – Representa o espectro obtido do composto $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ antes da aspersão.

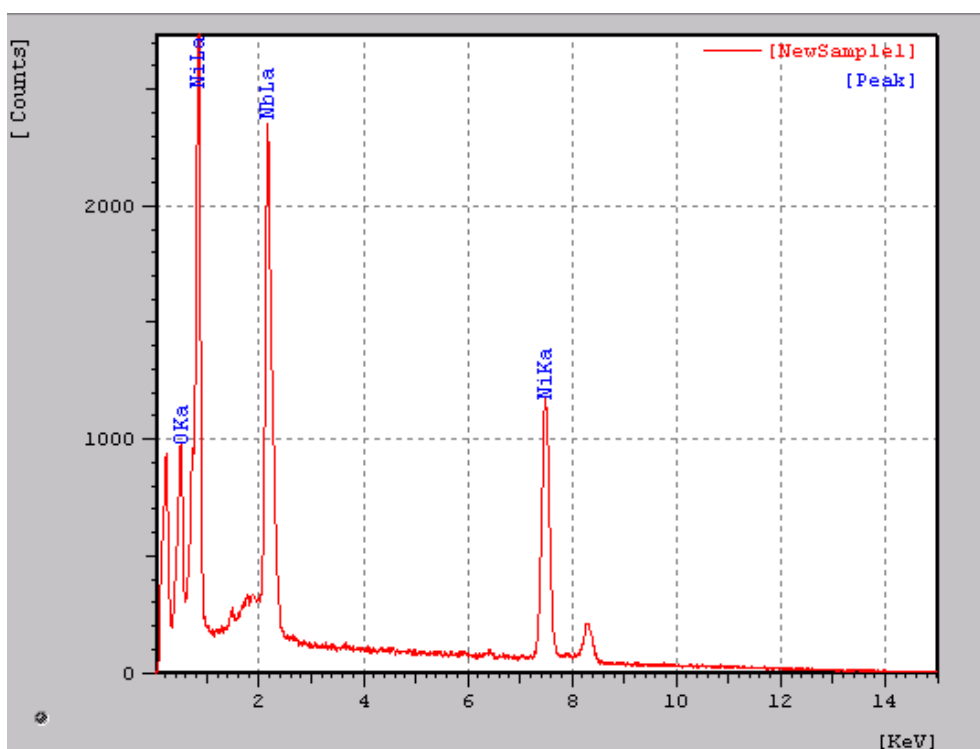


Figura 30 – Representa o espectro obtido do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ antes da aspersão.

As Figuras 31, 32 e 33 representam as camadas aspergidas dos revestimentos, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$, sobre o aço carbono AISI 1020. Podemos observar pelo espectro, o aparecimento do elemento ferro (Fe). Este elemento é referente ao substrato. Na Tabela 36 este elemento não é observado, pois no cálculo da porcentagem de peso dos elementos presentes na camada aspergida, o elemento Fe não contitui a camada. Após o processo de aspersão, os espectros revelam que alguns elementos sofreram um aumento da porcentagem de peso e outros uma diminuição quando compõem a camada revestida. Corroborando com os resultados da Tabela 37.

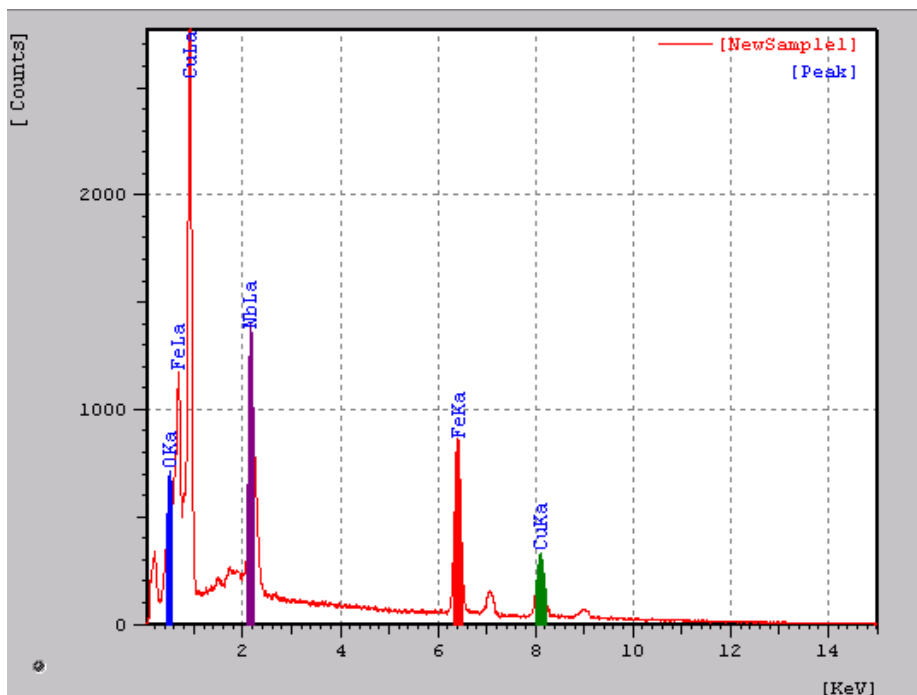


Figura 31 – Representa o espectro obtido da camada revestida de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ sobre o substrato de aço.

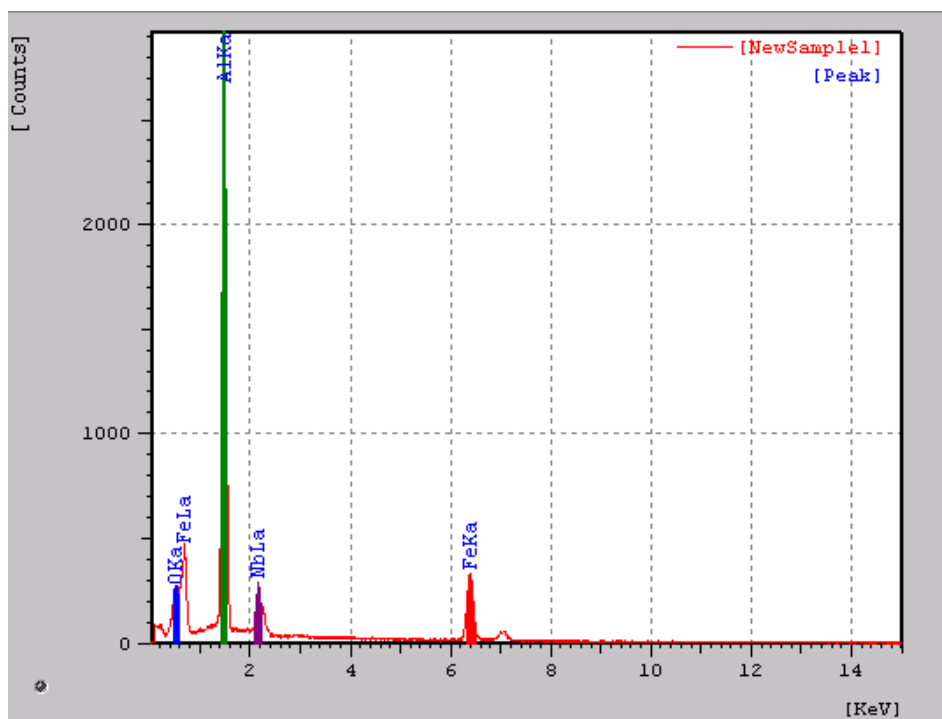


Figura 32 – Representa o espectro obtido da camada revestida de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ sobre o substrato de aço.

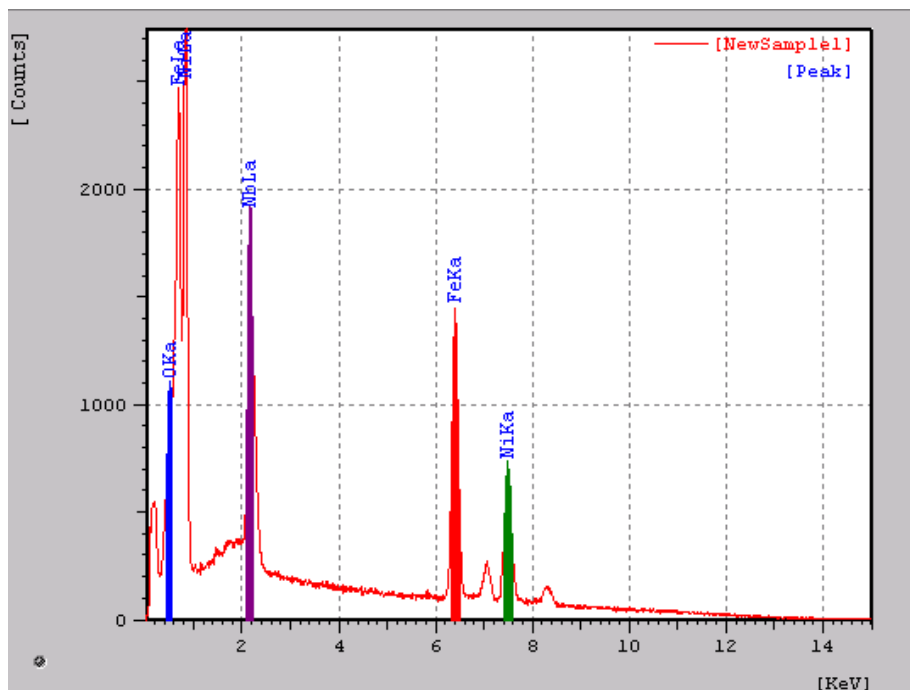


Figura 33 – Representa o espectro obtido da camada revestida de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ sobre o substrato de aço.

No mapeamento, pelo EDS, da vista transversal dos revestimentos aplicados, observa-se e identifica-se a distribuição dos elementos na camada aspergida. Isto facilita o trabalho de identificação desses elementos na análise metalográfica. Nas Figuras 34, 35 e 36 observamos este mapeamento e a identificação dos elementos na camada aspergida.

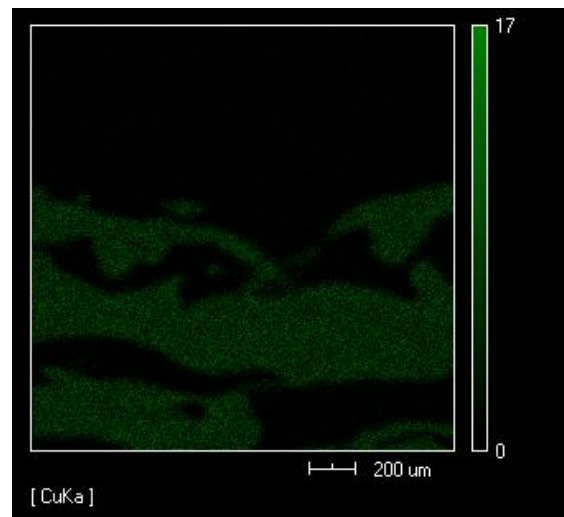
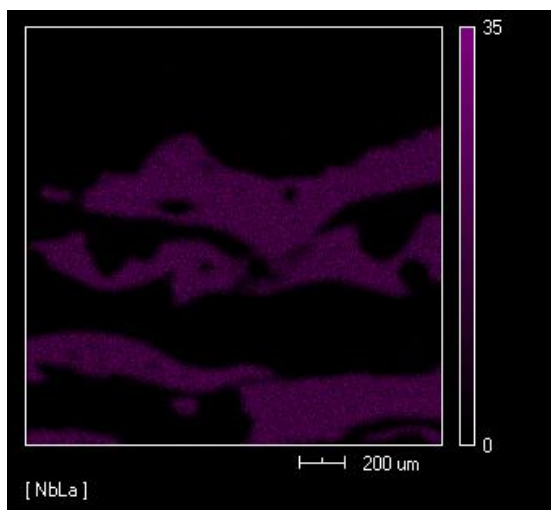
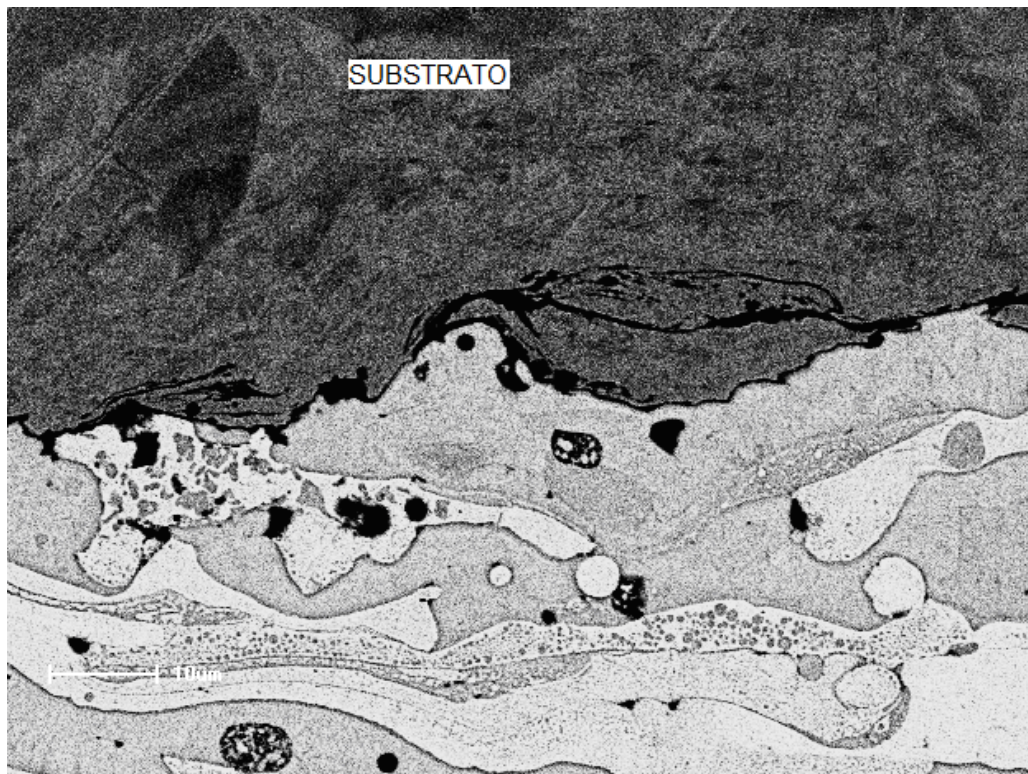


Figura 34 – Mapeamento do composto $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ da camada aspergida, identificando os elementos nióbio e cobre - 1000X.

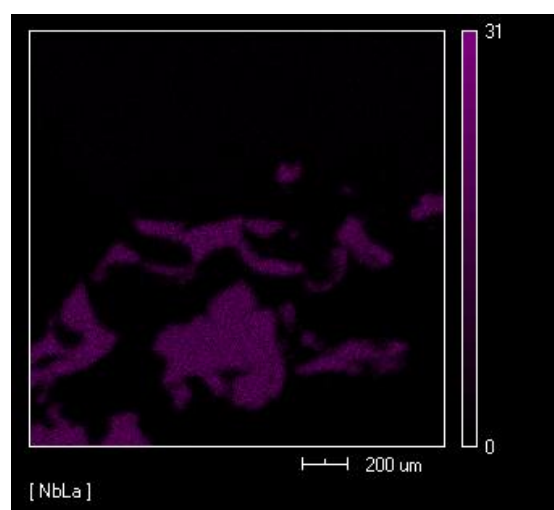
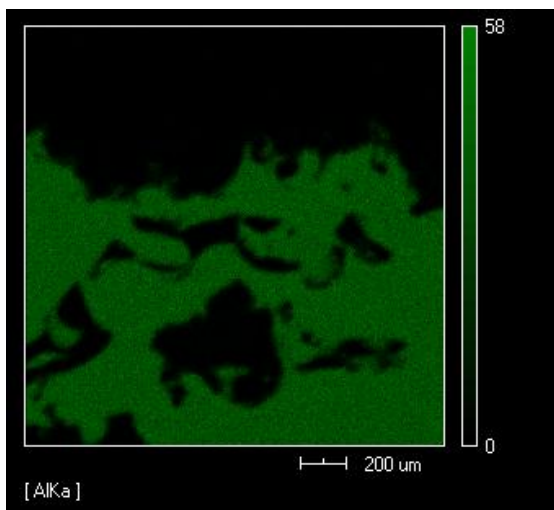
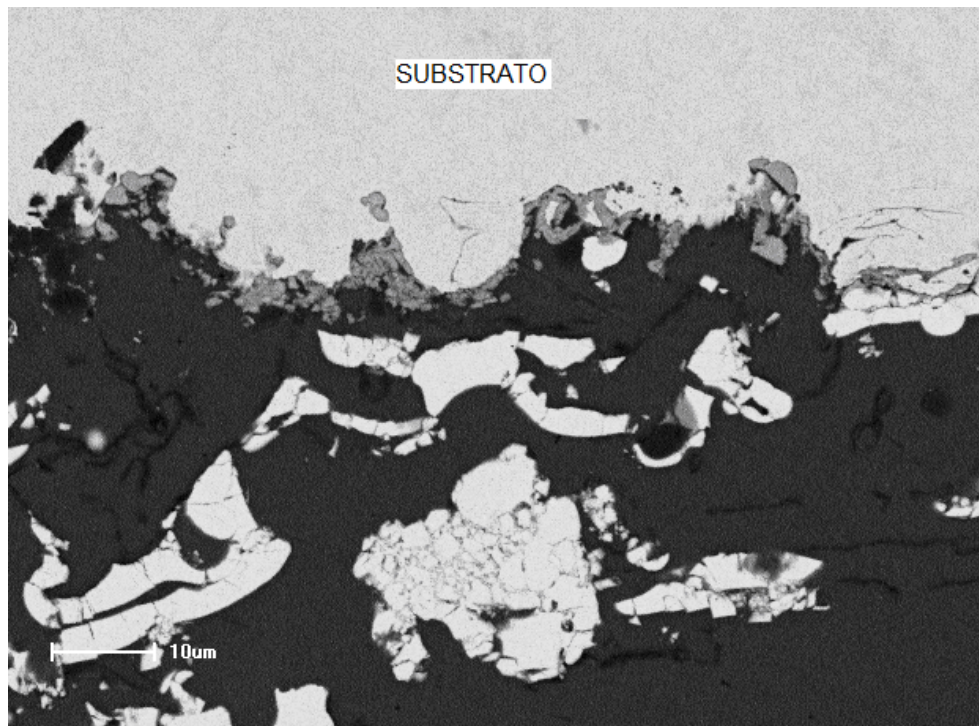


Figura 35 - Mapeamento do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ da camada aspergida, identificando os elementos nióbio e alumínio - 1000X.

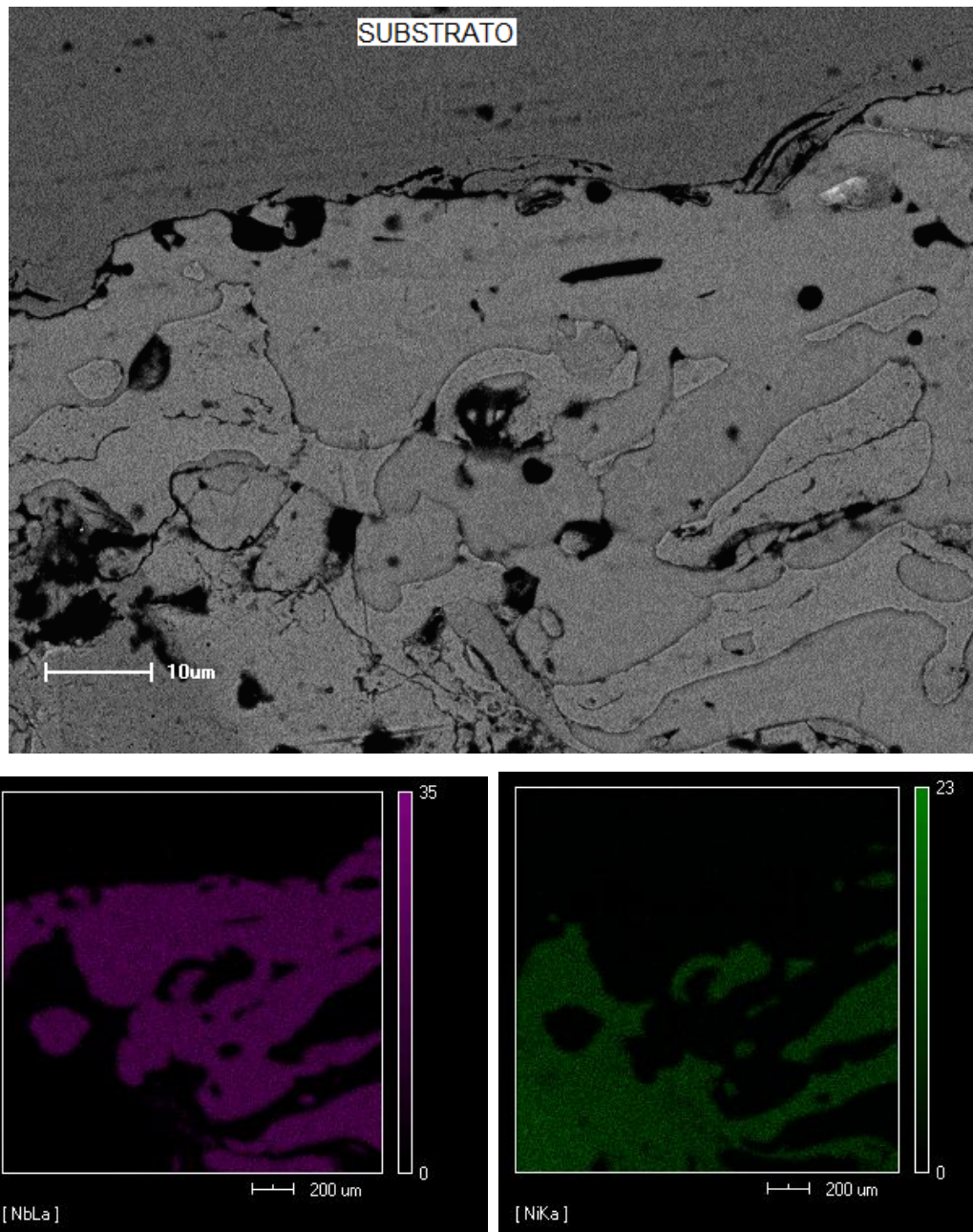


Figura 36 - Mapeamento do composto $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ da camada aspergida, identificando os elementos nióbio e níquel - 1000X.

4.1.5 - MICROSCOPIAS DOS PÓS E DOS REVESTIMENTOS

As Figuras 37 e 38, obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), demonstram em detalhes os compostos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$.

Na imagem da Figura 37 a, podemos notar que a partícula do pó de Nb_2O_5 tem o formato esférico e é constituído por vários aglomerados. Na Figura 37 b, podemos notar em detalhe a partícula do pó metálico de cobre com seu formato irregular e superfície porosa.

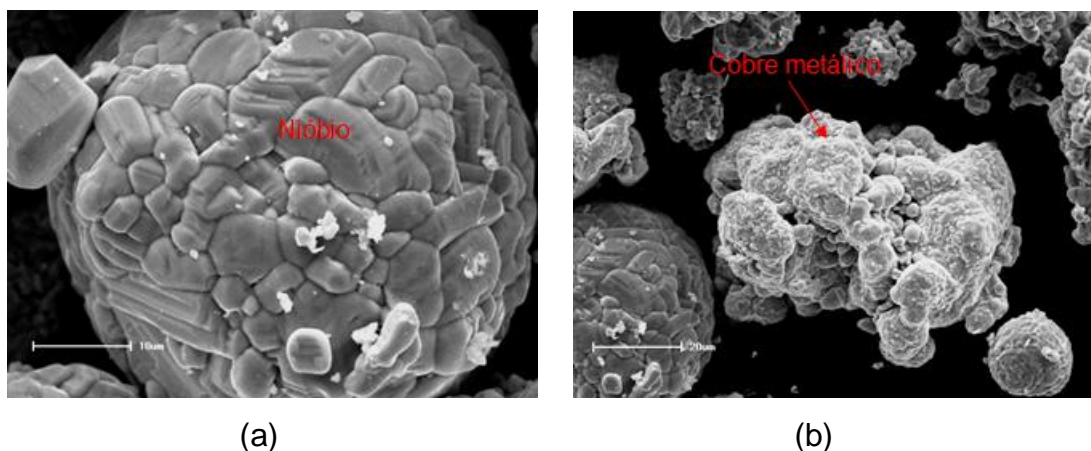


Figura 37 – MEV das partículas antes da aspersão: a) Nb_2O_5 com aumento de 1800 X e b) Cu com aumento de 800X .

Na Figura 38 observa-se em detalhe o formato irregular das partículas de pó do alumínio (a) e de níquel metálico (b).

Quanto mais irregular for o formato das partículas a ser aspergida, melhor será a qualidade do revestimento pelo processo de aspersão térmica a chama, devido à mesma possuir uma maior área superficial exposta. Desta forma a partícula ao passar pela chama absorve energia aumentando, consequentemente, a sua temperatura o que irá permitir uma melhor ancoragem ao substrato. O aumento da temperatura do substrato e da velocidade da partícula em conjunto com o aumento da energia absorvida pela partícula ao passar pelo processo de aspersão térmica permite uma melhor molhabilidade da partícula, melhorando a adesão e diminuindo a porosidade no revestimento [132]

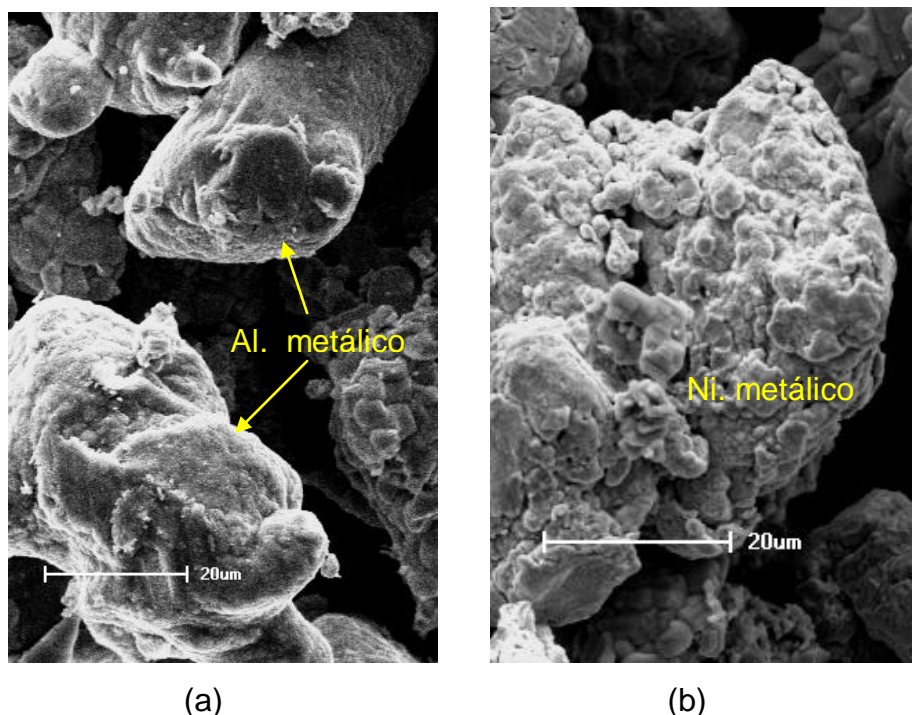


Figura 38 – MEV das partículas antes da aspersão: a) alumínio metálico com aumento de 800 X e b) níquel metálico com aumento de 800X .

Na microscopia ótica, da Figura 39, obtida após o processo de aspersão, observa-se o corte transversal dos revestimentos e sua espessura. O valor da espessura do revestimento é o menor valor encontrado na camada aspergida, e deve estar entre 250 e 500 µm. Esta faixa é uma garantia que no revestimento obtido não existirá poros ou vazios passantes que possam fazer com que o eletrólito alcance o substrato.

Nesta pesquisa as espessuras dos revestimentos foram de 320, 380 e 400µm, respectivamente para os compósitos $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$, ou seja, encontra-se na faixa de espessura recomendada.

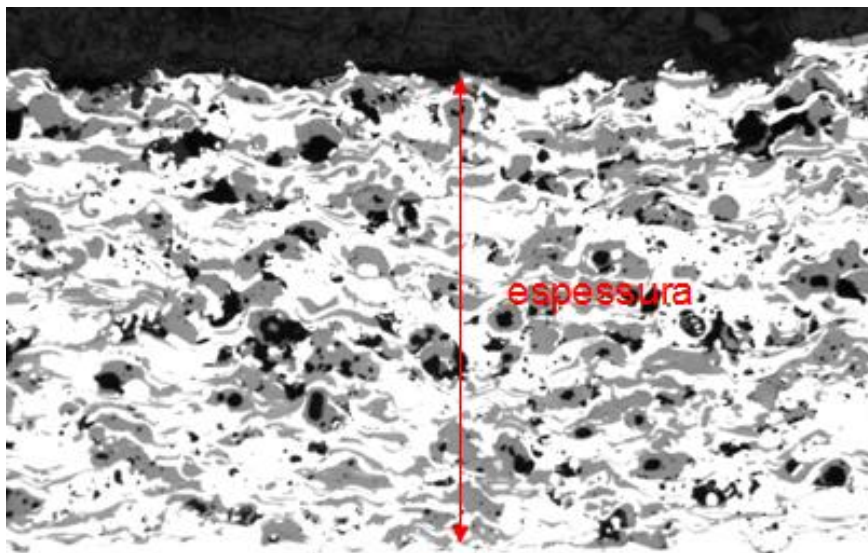


Figura 39 – Seção transversal do revestimento demonstrando a espessura da camada aspergida.

As Figuras 40 e 41 demonstram as superfícies dos corpos de prova do aço AISI 1020 revestida com $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ e com $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$. Na Figura 40, obtida por microscopia ótica, observa-se a existência da estrutura típica de um revestimento termicamente aspergido. Nesta figura observa-se a estrutura das camadas de lamelas e poros. Nas camadas podemos visualizar os elementos que constituíam o compósito aspergido. Imperfeições conectadas de poros, vazios e trincas existentes no revestimento fazem com que o eletrólito atinja o substrato. A espessura do revestimento e a estrutura típica em lamelas evita o surgimento das imperfeições. Os poros são caracterizados por pequenas erupções que ocorrem nas lamelas, causadas pela presença de gás entre duas lamelas.

Na Figura 41, da superfície da camada aspergida, obtida por MEV, observa-se a existência de espaços vazios, salpicos e lamelas deformadas. Os salpicos são partículas que se resfriaram antes do impacto com a superfície do substrato, não adquirindo desta maneira, o formato de lamelas, podendo reduzir a aderência e a coesão entre as lamelas, afetando as propriedades dos revestimentos [133].

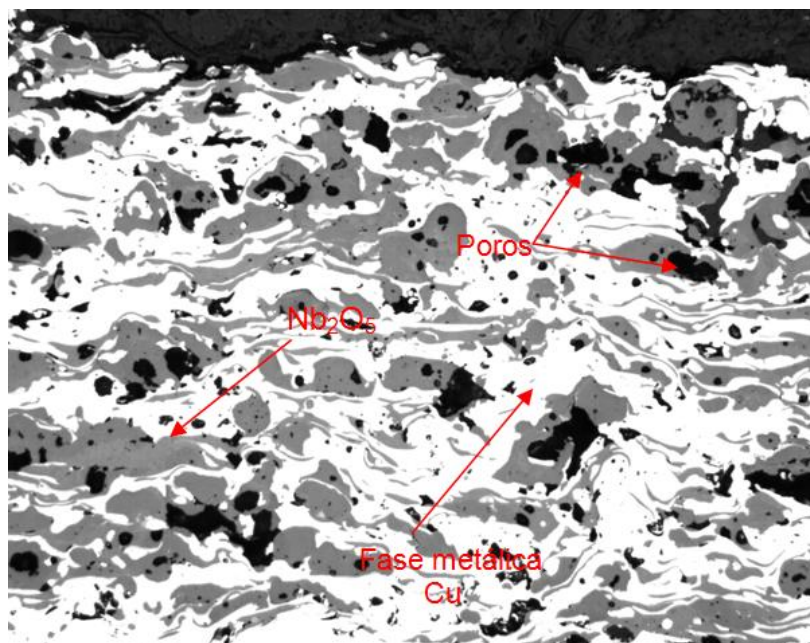
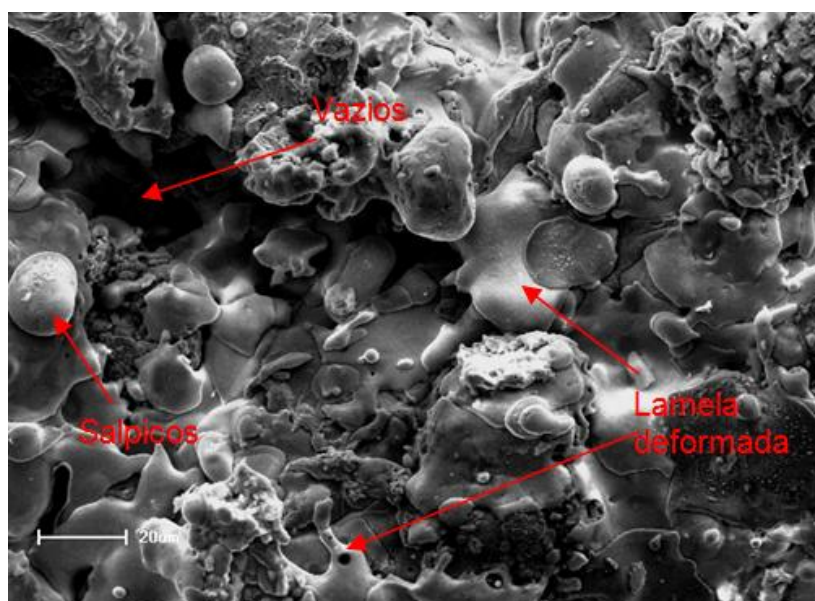


Figura 40 – Microscopia ótica do revestimento Nb₂O₅ + Cu. 320 X



(c)

Figura 41 – Microscopia da superfície do revestimento (Nb₂O₅ + Ni) obtida por MEV.

4.1.6- ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO AO SUBSTRATO

Os revestimentos aspergidos em corpos de prova, de aço carbono AISI 1020 de 1,25 X 50 X 75 mm, foram caracterizados com relação à aderência através do ensaio de dobramento, conforme a norma MILITARY STANDARD

2138-A (1992). De acordo com a norma a espessura da camada depositada deve ficar entre 175 e 250 μm .

Este ensaio de dobramento é considerado muito agressivo, pois consiste em dobrar a chapa em um ângulo de 180° . Os corpos de prova aspergidos com os compósitos ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$), apresentaram resultados classificados como ideais, pois não houve presença de trincas e micro trincas. Isto demonstra que os parâmetros utilizados e otimizados nas aspersões encontram-se nas condições ideais. Um dos parâmetros é o pré-aquecimento, que facilita a aderência da camada ao substrato e melhora sua coesão o que é confirmado por PAREDES [20].

Na Figura 42, temos o dispositivo utilizado para o teste de dobramento e na Figura 43, um corpo de prova ensaiado, característico da condição ideal de dobramento.



Figura 42 – Dispositivo utilizado para realização do teste de dobramento.



Figura 43 – Corpo de prova após ensaio de dobramento.

4.1.7 ANÁLISE QUANTITATIVA DOS TEORES DE ÓXIDOS, POROS E VAZIOS NOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

Nos processos de aspersão térmica as principais fontes de oxidação são: o gás de transporte, o ar do meio ambiente que envolve a zona de transferência das partículas e, por último, as partículas e/ou camadas já ancoradas ao substrato e que ficam expostas ao ar do meio ambiente após deslocamento da pistola [125]. Durante seu voo até o substrato, a composição química do pó pode se alterar, como consequência de sua interação com o ambiente. Estas alterações podem influenciar as propriedades do revestimento.

Nos revestimentos aspergidos, a presença elevada de óxidos altera significativamente as propriedades do revestimento aspergido, pois pode reduzir a tenacidade, ductibilidade, soldabilidade e conformabilidade dos mesmos em comparação a materiais sólidos [134, 135].

Encontram-se diferenças entre o processo HVOF e plasma sob este aspecto na deposição de revestimentos do tipo WC-Co [136]. Para minimizar uma das fontes de oxidação usamos o nitrogênio como gás de transporte.

A quantificação dos teores de óxidos, poros e vazios nas camadas aspergidas foi realizada após o preparo metalográfico de: corte, embutimento, lixamento e polimento. Em seguida com ajuda de micrografias feitas em microscópio óptico e com o *software* de análise de imagens “Clemex Professional Edition 2000” obteve-se a quantificação desses teores.

Na Figura 44 observa-se a micrografia ótica da vista transversal do revestimento aspergido do compósito, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$, em duas fases: a primeira é a imagem sem tratamento e a segunda com a análise do programa “Computacional Clemex”.

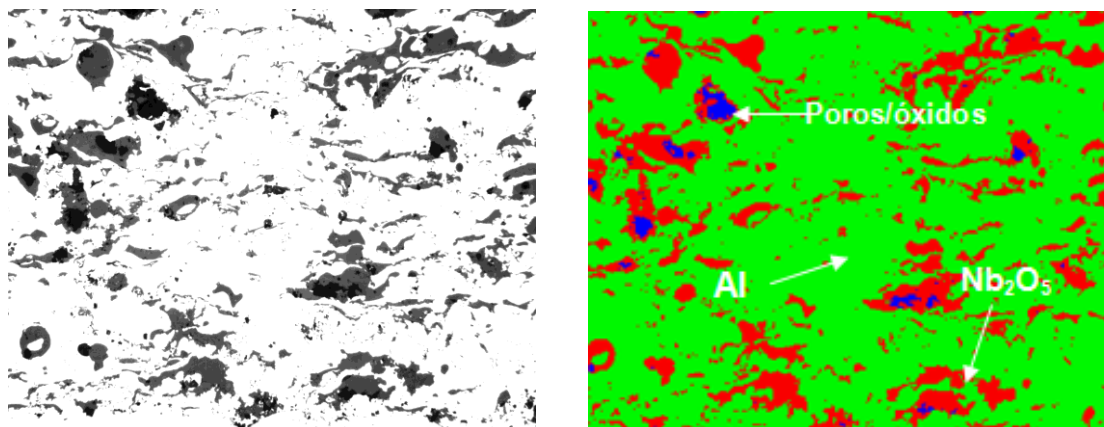


Figura 44 - Micrografia em duas fases: sem tratamento e com tratamento de imagem da camada aspergida do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ com aumento de 320X.

Após identificarmos os elementos presentes na camada aspergida pelo ensaio do EDS e com a utilização da micrografia obtida da camada, utilizou-se o software de análise de imagens “Clemex Professional Edition 2000” para se obter a quantificação das fases e poros/óxidos presentes no revestimento, conforme item 3.3.2.

As cores mais escuras foram tonalizadas de azul para indicar os óxidos/poros, o cinza intermediário foi tonalizado em vermelho indicando a fase metálica nióbio e o verde representa a fase metálica alumínio. Para esta micrografia, os dados foram: 2,0 % de óxidos/poros, 24% de fase metálica de nióbio e 74,4% de fase metálica de alumínio. A média dos valores obtidos para as aspersões utilizadas nesta pesquisa podem ser observados nas Tabelas 38, 39 e 40.

Tabela 38 - Média dos valores de poros/óxidos e fases presentes na camada aspergida do compósito ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$) encontrada com a ajuda do *software* Clemex para as micrografias obtidas em microscópio óptico.

	Alumínio+ Nb_2O_5		
	Poros/óxidos (%)	Fase Nióbio (%)	Fase Alumínio (%)
Média	2,0	24,0	74,4
Desvio Padrão	1,0	2,7	2,9

Tabela 39 - Média dos valores de poros/óxidos e fases presentes na camada aspergida do compósito ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$) encontrada com a ajuda do *software* Clemex para as micrografias obtidas em microscópio óptico.

	Cobre+ Nb_2O_5		
	Poros/óxidos (%)	Fase Nióbio (%)	Fase Cobre (%)
Média	5,1	43,1	51,8
Desvio Padrão	1,3	3,6	3,9

Tabela 40 - Média dos valores de poros/óxidos e fases presentes na camada aspergida do compósito ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$) encontrada com a ajuda do *software* Clemex para as micrografias obtidas em microscópio óptico.

	Níquel+ Nb_2O_5		
	Poros/óxidos (%)	Fase Nióbio (%)	Fase Níquel (%)
Média	6,3	69,4	24,1
Desvio Padrão	1,5	2,4	2,4

A partir dos dados da Tabela 38, 39 e 40 pode-se verificar que a fração de óxidos/poros obtidos pelo processo flame spray para os compósitos estão em conformidade com dados obtidos na literatura (3 a 15% de poros) [137]. A baixa porcentagem de poros na deposição de Al é explicada pela conversão do Al em Al_2O_3 . Esta conversão possui a máxima energia molar de formação (1668 KJ/mol), o que provoca uma elevação adicional da temperatura das gotas metálicas e, este aumento de energia, causa uma melhora da aderência, propiciando uma menor porcentagem de poros [20].

Devido a composição dos compósitos terem a mesma porcentagem de massa, a fase metálica que estará em maior porcentagem de área é aquela em que a densidade do material envolvido for menor. Desta forma, no compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$, o alumínio é o elemento que apresentará maior porcentagem de área (menor densidade), no compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, o cobre é o elemento que apresentará maior porcentagem de área e no compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$, o Nb_2O_5 é o elemento que apresentará maior porcentagem de área.

4.1.8 – MICRODUREZA

A Tabela 41 demonstra a média dos valores de microdureza encontrada para os compósitos nas camadas aspergidas. De um modo geral, o resfriamento rápido das partículas aspergidas e o impacto sob o substrato juntamente com os óxidos presentes proporciona um maior endurecimento no revestimento devido à formação de grãos finos dentro das partículas e à formação de formas metaestáveis [17, 18,54].

Tabela 41 - Média dos valores de microdureza encontrada para os compósitos das camadas aspergidas.

	Ni+ Nb₂O₅ (HV 0.3)	Cu+ Nb₂O₅ (HV 0.3)	Al+ Nb₂O₅ (HV 0.3)
Média	223,33	187,25	53,61
Desvio Padrão	10,59	4,52	4,35

De acordo com FREIRE [138], um desvio padrão superior a 15 no resultado da microdureza, pode significar alto índice de porosidade no revestimento. Comparando o desvio padrão da microdureza com os resultados de porosidade, verificamos a confirmação do comportamento citado na literatura, pois parece existir uma relação entre os dois resultados. A Tabela 42 ilustra a comparação dos resultados

Tabela 42 – Comparativo dos resultados de microdureza e porosidade dos revestimentos.

Camada	Microdureza (HV 0.3)	Desvio padrão	Porosidade (%)
Ni+ Nb₂O₅	223,33	10,59	6,3
Cu+ Nb₂O₅	187,25	4,52	5,1
Al+ Nb₂O₅	53,61	4,35	2,0

4.2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA E ELETROQUÍMICA

4.2.1 - DISCUSSÃO DO POTENCIAL DE REPOUSO vs Cu/Cu(II) DO AÇO AISI 1020 NOS SOLOS

As medições dos potenciais de repouso com o tempo foram obtidas pela imersão dos eletrodos de referência e de trabalho (aço carbono AISI 1020) no solo analisado dentro da célula eletroquímica, a temperatura ambiente. Com a ajuda de um multímetro coletamos dados do potencial em relação ao eletrodo de referência (Cobre/Sulfato de Cobre Saturado) em função do tempo (Tabela 43), e com estes dados sob a forma gráfica (Figura 45) fizemos a análise dos resultados.

Tabela 43 - Valores dos potenciais de repouso aço para os solos saturados com H₂O. ($E_{rep.}$ vs Cu/Cu(II)).

Material	Solos	Potencial repouso				
		$E_{rep. t=0,1}$	$E_{rep. t=3}$	$E_{rep. t=10}$	$E_{rep. t=20}$	$E_{rep. t=30}$
Aço AISI 1020	S. Matheus	-666	-687	-706	-715	-722
	D. Francisca	-634	-673	-698	-711	-717
	Curitiba	-646	-669	-688	-702	-709
	Q. Centen.	-624	-647	-676	-695	-706
	Castro	-591	-629	-660	-681	-692
	Cafezal do Sul	-530	-659	-710	-722	-731

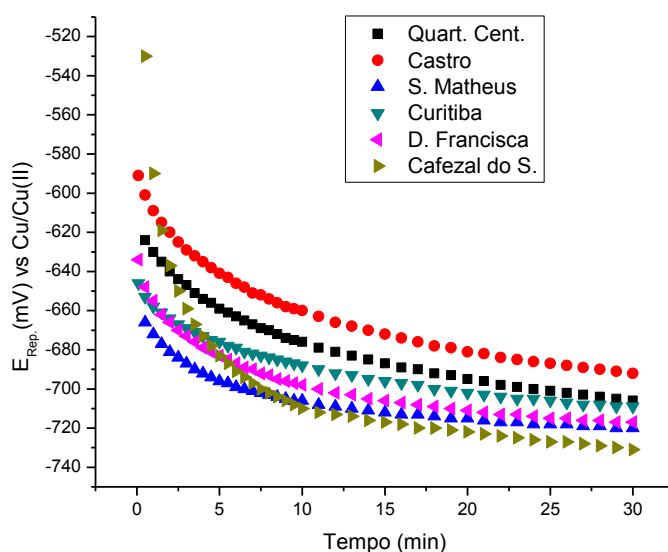


Figura 45 - Potenciais de repouso aço para os solos saturados com H₂O. ($E_{rep.}$ vs Cu/Cu(II)).

Observa-se na Figura 45 que todos os eletrodos de trabalho apresentaram uma variação do potencial no sentido mais catódico em relação aos seus potenciais iniciais após a imersão dos mesmos nos solos.

O valor do potencial inicial do processo eletroquímico é obtido quando $t=0$. Este valor relaciona as características superficiais do aço com os índices de vazios existentes no solo. Quanto maior for a quantidade de oxigênio contido nos vazios do solo, menos negativo será este valor. Podemos observar que os solos Cafezal do Sul e Castro foram os que apresentaram menores valores destes potenciais, ou seja, - 530 e -591 mV, respectivamente, em relação ao eletrodo Cu/Cu(II).

O solo não agressivo Cafezal do Sul, apresenta um valor de estabilização do potencial após um intervalo de 30 minutos de -731 mV e o solo de Castro (pouco agressivo) um valor de -692 mV. Estes solos foram os que apresentaram maior evolução dos potenciais durante o intervalo de 30 minutos, isto é, - 201 mV e -101 mV respectivamente.

Quanto maior for a diferença entre o potencial inicial (menos negativo) em relação ao potencial de estabilização (mais negativo), maior será a quantidade de índices de vazios, ou seja, mais intemperizado (mais resistivo) será este solo. Os solos de Castro e Cafezal do Sul são os solos que apresentam maior resistividade 350 Ωm e 430 Ωm respectivamente. Isto explica a maior variação na evolução dos potenciais a valores mais catódicos nestes solos.

Ensaio realizados em extratos aquosos dos 6 solos em estudo, em condição aerada e desaeradas [139], demonstraram que há uma queda de potencial de 50 a 250mV no sentido catódico ou valores mais negativos, quando se muda da condição aerada para a desaerada. Isto demonstra que em soluções que contenham menos oxigênio o potencial de repouso é mais negativo.

Ensaio realizados nos 6 solos em estudo na condição saturado com água [139], demonstram que há uma queda de potencial de 50 a 200mV no sentido catódico ou valores mais negativos, quando se muda do extrato aquoso, para o solo saturado. Isto demonstra que no solo saturado com água, existe menos oxigênio do que no extrato aquoso.

Nos momentos iniciais a redução do oxigênio se realiza pela cinética da reação catódica sob controle ativacional. Com o passar do tempo a redução do

oxigênio passa por um momento transitório entre a cinética de controle ativacional e a cinética sob controle por transferência de massa, onde o fenômeno difusional é o mais importante. Assim sendo a quantidade de oxigênio fica cada vez mais difícil de chegar à superfície reacional, portanto o potencial de repouso vai ficando cada vez mais negativo.

King e Given [45] consideram que o grau de proteção catódica está relacionado com a umidade e níveis de O_2 presentes no solo. O ingresso de O_2 resulta em um potencial de corrosão mais positivo, sendo necessária uma corrente maior para reduzir eletroquimicamente o O_2 e manter a estrutura enterrada polarizada. Em algumas circunstâncias, o ingresso da água causa o mesmo efeito. O ingresso de oxigênio é favorecido por solos secos.

No início, os potenciais de repouso dos solos agressivos (São Mateus do Sul, Dona Francisca e Curitiba) apresentam valores próximos de -650 mV em relação ao eletrodo de Cu/Cu(II), mas com o tempo há uma evolução para valores mais negativos, isto ocorre devido à redução do oxigênio. Estes solos corrosivos apresentaram uma menor variação de potencial de repouso em relação aos outros solos quando este é analisado ao longo do tempo.

Para o solo pouco agressivo, Quarto Centenário, o potencial de repouso após 30 minutos é de -706 mV. Este solo apresentou a terceira maior evolução para valores negativos.

Observou-se que os potenciais de repouso estão se estabilizando em potenciais mais catódicos. Este fato deve-se ao processo de redução do oxigênio, como etapa determinante do processo ativacional para solos agressivos e do controle de transporte de massa para solos não agressivos e pouco agressivos.

Ao analisarmos o aço AISI 1020 nos solos, observamos que o potencial inicial e o potencial de repouso após 30 minutos, estão relacionados com o pH e à resistividade do solo. Quanto maior for o valor do pH e o valor da resistividade do solo, menos negativo será o valor do potencial inicial e mais negativo será o valor do potencial de estabilização, ou seja, haverá uma maior variação no sentido catódico do potencial do aço.

4.2.2 – ESTUDO DA VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS DE REPOUSO DO AÇO AISI 1020 REVESTIDO COM OS COMPOSTOS: $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$ PARA OS SOLOS AGRESSIVOS.

Os estudos da variação dos potenciais do aço AISI 1020 e dos revestimentos de Nb_2O_5 com o tempo em relação ao $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$, elaborados para os solos agressivos, estão demonstrados nas Figuras 46, 47 e 48. A Tabela 44 apresenta valores obtidos no monitoramento do potencial de repouso vs tempo para os solos agressivos.

Tabela 44 - Valores dos potenciais de repouso do aço e dos revestimentos para os solos agressivos saturados com H_2O . ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$).

Solo	Material	Potencial de repouso				
		$E_{\text{rep. t}=0,1}$	$E_{\text{rep. t}=3}$	$E_{\text{rep. t}=10}$	$E_{\text{rep. t}=20}$	$E_{\text{rep. t}=30}$
D. Francisca	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$	- 176	-307	- 342	- 383	- 413
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$	- 186	-448	- 473	- 489	- 499
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$	- 493	-499	- 516	- 532	- 544
	Aço AISI 1020	- 634	-673	- 698	- 711	- 717
Curitiba	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$	- 91	-143	- 160	- 173	- 184
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$	- 380	-418	- 434	- 443	- 452
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$	- 523	-515	- 506	- 504	- 503
	Aço AISI 1020	- 646	-669	- 688	- 702	- 709
S. Matheus	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$	-103	-384	-495	-537	-557
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$	-250	-536	-562	-580	-591
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$	-542	-590	-610	-627	-639
	Aço AISI 1020	-666	-687	-706	-715	-722

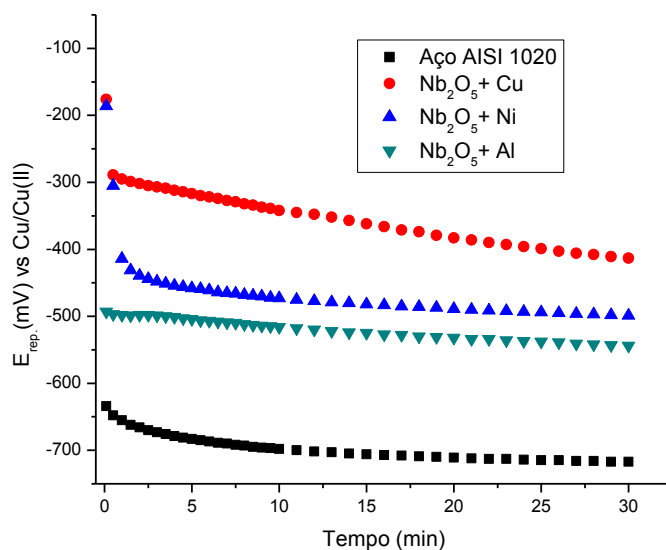


Figura 46 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo agressivo (Dona Francisca) saturados com H_2O . $E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$.

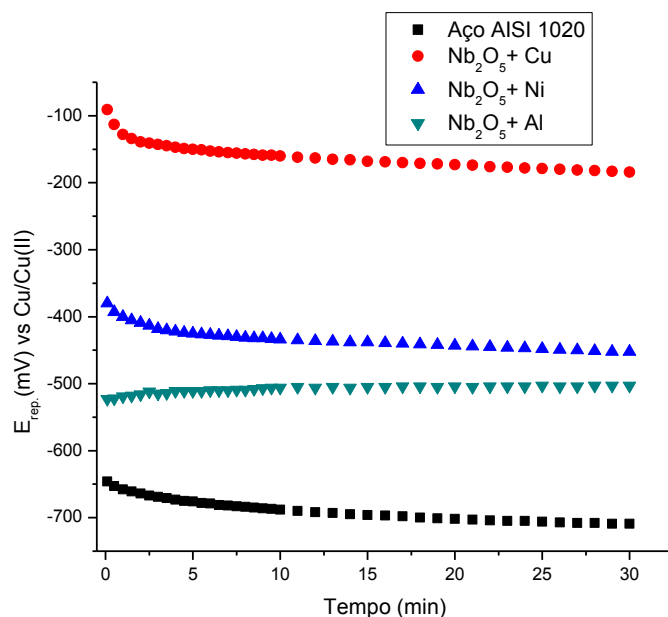


Figura 47 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo agressivo (Curitiba) saturados com H_2O . $E_{rep.}$ vs $Cu/Cu(II)$.

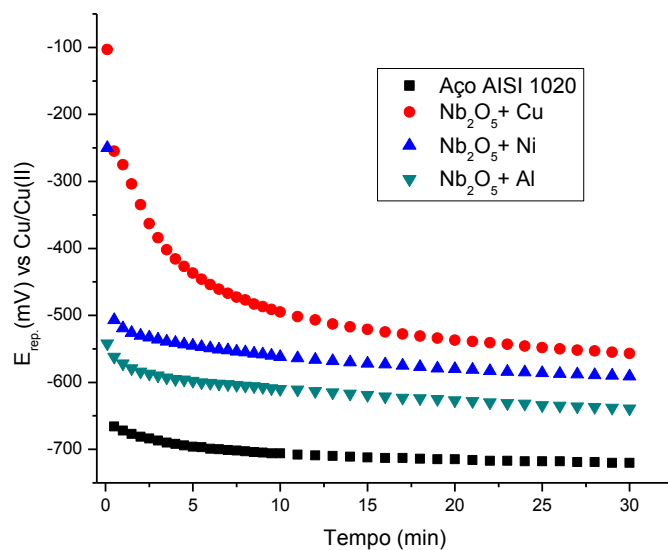


Figura 48 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo agressivo (São Matheus do Sul) saturados com H_2O . $E_{rep.}$ vs $Cu/Cu(II)$.

Observa-se nas Figuras 46, 47 e 48 que os potenciais iniciais do aço AISI 1020 para os solos agressivos estão entre -634 a -666 mV (Dona Francisca e São Matheus) e após um tempo de 30 minutos, seu valor está entre -709 e -722 mV (Curitiba e São Matheus), ou seja, houve uma evolução do potencial ao longo de 30 minutos na faixa de 56 a 83 mV mais catódico que o potencial inicial.

Observa-se na Figura 46 que, após a imersão do revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ no solo Dona Francisca, o potencial inicial está em torno de -186 mV e se desloca rapidamente para valores catódicos de aproximadamente -305 mV, nos primeiros segundos e permanecendo estável na região entre -450 a -490 mV. Comportamento semelhante é observado na Figura 48, para o mesmo revestimento no solo São Matheus do Sul ($E_{\text{Rep.}}^{t=0} = -250\text{mV}$ e $E_{\text{Rep.}}^{t=30} = -540 \text{ a } -590\text{mV}$). Esta variação nos primeiros segundos deve-se à baixa resistividade destes dois solos (Dona Francisca = $40 \Omega\cdot\text{m}$ e São Matheus do Sul = $14 \Omega\cdot\text{m}$). Este fato não é observado na Figura 47, com o $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ no solo Curitiba devido a sua resistividade ($90 \Omega\cdot\text{m}$).

Observa-se comportamento semelhante do revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ com o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$, ou seja, um deslocamento rápido no sentido catódico do potencial nos primeiros segundos após a imersão do revestimento nos solos Dona Francisca e São Matheus e um deslocamento gradual do potencial no sentido catódico no solo Curitiba.

O revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ se comportou de forma semelhante em solos ácidos de baixa resistividade (São Matheus do Sul e Dona Francisca), isto é, há uma evolução do potencial no sentido catódico em torno de 90 mV em relação ao potencial inicial após um intervalo de 30 minutos. Porém, no solo Curitiba, este deslocamento não é observado, e o potencial inicial é semelhante ao potencial após 30 minutos. No entanto neste caso (solo Curitiba) o potencial de repouso apresenta uma leve evolução para valores mais positivos, isto parece ser um indicativo de que o alumínio está se oxidando, formando um filme passivante na superfície, modificando a sua área exposta com o passar do tempo.

Observa-se que no revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ que o potencial de repouso após um intervalo de 10 minutos, encontra-se deslocado aproximadamente 50 mV mais catódico em relação ao potencial do $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ em todos os solos e que esta diferença varia muito pouco durante o intervalo de tempo de 30 minutos.

Observa-se pelas Figuras 46, 47 e 48 que o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ nos solos agressivos é o que apresenta melhor comportamento. Sendo que em

solos com alta resistividade e ácido (Curitiba) ele se destaca. Em seguida temos o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$.

4.2.3 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS DE REPOUSO DO AÇO AISI 1020 REVESTIDO COM OS COMPÓSITOS: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ NO SOLO NÃO AGRESSIVO (CAFEZAL DO SUL).

Os estudos da variação de potenciais de repouso do aço AISI 1020 e dos revestimentos a base de Nb_2O_5 com o tempo em relação ao $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$, elaborados para o solo não agressivo, está demonstrado na Figura 49. A Tabela 45 apresenta valores obtidos no monitoramento do potencial de repouso.

Tabela 45 - Valores dos potenciais de repouso do aço e dos revestimentos para o solo não agressivo saturados com H_2O . ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$).

Solo	Material	Potencial de repouso				
		$E_{\text{rep. t}=0}$	$E_{\text{rep. t}=3}$	$E_{\text{rep. t}=10}$	$E_{\text{rep. t}=20}$	$E_{\text{rep. t}=30}$
Cafezal do Sul	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$	-90	-250	-338	-352	-367
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$	-120	-280	-376	-409	-417
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$	-500	-497	-549	-566	-575
	Aço AISI 1020	-530	-659	-710	-722	-731

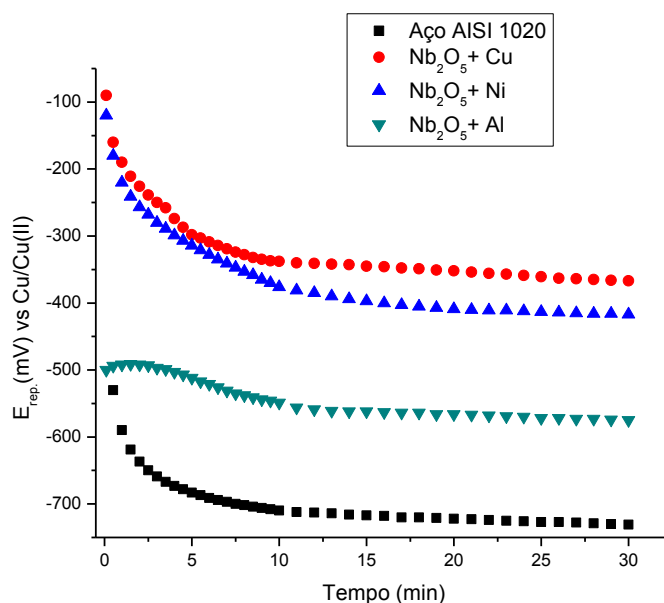


Figura 49- Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo não agressivo (Cafezal do Sul) saturados com H_2O . ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$).

Na Figura 49 observa-se que os potenciais iniciais dos revestimentos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ apresentaram valores de potenciais mais anódicos em relação ao aço. Sendo que o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ foi o que ficou mais próximo do potencial inicial do Aço AISI 1020. Em seguida os revestimentos e o aço AISI 1020 apresentaram uma variação de potencial no sentido catódico aproximadamente durante 10 minutos. Sendo que o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ foi a exceção, pois apresentou a menor variação (50 mV). Os revestimentos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e o aço AISI 1020 apresentaram uma variação de 180 a 250 mV. Isso demonstra que o aço AISI 1020 e os revestimentos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ apresentam comportamento semelhante em relação à evolução dos potenciais de repouso.

Observa-se pela Figura 49 que os revestimentos auferiram uma melhora considerável em relação ao potencial do aço AISI 1020.

Com base no potencial de repouso para o solo não agressivo, temos que o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ foi o que apresentou o melhor comportamento seguido do revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e por último o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$.

4.2.4 – ESTUDO DA VARIAÇÃO DOS POTENCIAIS DE REPOUSO DO AÇO AISI 1020 REVESTIDO COM OS COMPÓSITOS: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ PARA O SOLO POUCO AGRESSIVO.

Os estudos da variação de potenciais de repouso do aço AISI 1020 e dos revestimentos com o tempo em relação ao $\text{Cu}/\text{Cu(II)}$, elaborados para o solo pouco agressivo, estão demonstrados nas Figuras 50 e 51. A Tabela 46 apresenta valores obtidos no monitoramento do potencial de repouso.

Tabela 46 - Valores dos potenciais de repouso do aço e dos revestimentos para os solos pouco agressivos saturados com H_2O . ($E_{\text{rep.}}$ vs $\text{Cu}/\text{Cu(II)}$).

Solo	Material	Potencial de repouso				
		$E_{\text{rep. t}=0}$	$E_{\text{rep. t}=3}$	$E_{\text{rep. t}=10}$	$E_{\text{rep. t}=20}$	$E_{\text{rep. t}=30}$
Q. Centenário	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$	- 188	-268	- 292	- 305	- 317
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$	- 199	-407	- 437	- 447	- 453
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$	- 518	-511	- 512	- 510	- 511
	Aço AISI 1020	- 624	-647	- 676	- 695	- 706
Castro	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$	- 98	-143	- 179	- 203	- 217
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$	- 179	-275	- 336	- 370	- 386
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$	- 477	-477	- 480	- 482	- 486
	Aço AISI 1020	- 591	-629	- 660	- 681	- 692

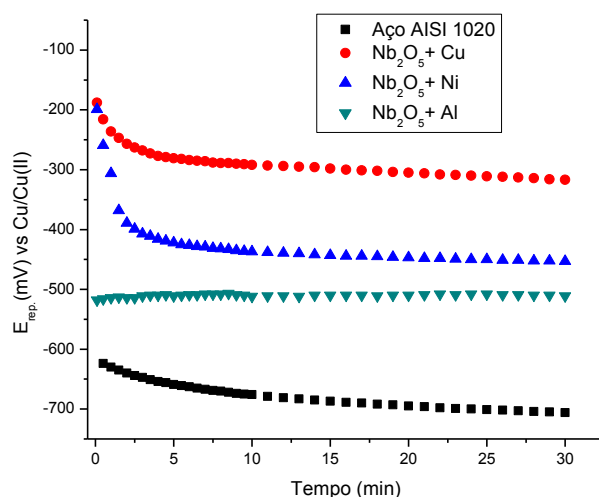


Figura 50 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo pouco agressivo (Quarto Centenário) saturados com H₂O. $E_{rep.}$ vs Cu/Cu(II).

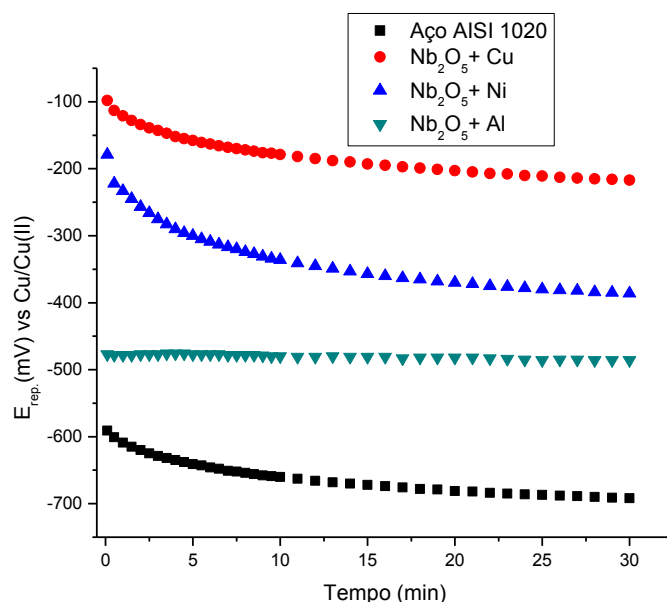


Figura 51 - Potenciais de repouso dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o solo pouco agressivo (Castro) saturados com H₂O. $E_{rep.}$ vs Cu/Cu(II).

Observa-se nas Figuras 50 e 51 que nos revestimentos estudados os valores dos potenciais iniciais estão posicionados de forma mais anódica em relação ao potencial inicial do aço AISI 1020. Durante os 10 minutos iniciais observa-se o deslocamento gradual destes potenciais no sentido mais catódico, tanto dos revestimentos quanto do aço AISI 1020.

Observa-se que o potencial de repouso dos revestimentos após 30 minutos no solo de Castro é menor do que no solo Quarto Centenário, porém, a

variação dos potenciais dos revestimentos e do aço AISI 1020 ao longo dos 30 minutos é a mesma para ambos os solos.

Com base no potencial de repouso para os solos pouco agressivos, o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ foi o que apresentou o melhor comportamento seguido do revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e por último o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$.

4.2.5 – DISCUSSÃO DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SOLOS (ANÁLISE QUALITATIVA)

Após realização dos ensaios de laboratório foi possível fazer uma análise da agressividade dos solos baseada nos critérios existentes na literatura (Trabanelli e/ou Steinrath ; Starkey & White ; Booth ; Girard ; Sobretenção do H_2 ; Stratfull ; Dpto. Transp. USA). Os cálculos e a metodologia adotada para determinação dos resultados da análise da agressividade do solo estão demonstrados nos apêndices, sendo que, os resumos de seus resultados estão demonstrados nas Tabelas 47 para os solos São Mateus do Sul, Quarto Centenário, Curitiba e na Tabela 48 para os solos Dona Francisca, Castro e Cafezal. Desta forma os solos foram classificados em:

- Agressivo: São Mateus devido ao alto índice de acidez presente, Dona Francisca e Curitiba devido à baixa resistividade nas condições de saturação.
- Pouco agressivo: Quarto Centenário e Castro.
- Não Agressivo: Cafezal do Sul.

Tabela 47 – Resumo dos resultados físico-químicos da classificação do solo São Matheus do Sul, Quarto Centenário e Curitiba pelos critérios de literatura.

CLASSIFICAÇÃO CORROSIVA DOS SOLOS PELOS CRITÉRIOS DE LITERATURA							
PARÂMETROS		São Matheus do Sul		Quarto Centenário		Curitiba	
		Valor obtido	Índice e classificação	Valor obtido	Índice e classificação	Valor obtido	Índice e classificação
Trabanelli e/ou Steinrath	Resistividade	14 Ω.m	Índice = -1 solo pouco agressividade	110 Ω.m	Índice = -1 solo pouco agressividade	90 Ω.m	Índice = -1 solo pouco agressividade
	Cloreto	40 mg/Kg		60 mg/Kg		5 mg/Kg	
	Potencial redox	193,8 (mV/NHE)		263,2 (mV/NHE)		262,8 (mV/NHE)	
	Sulfato	15 mg/Kg		<1 mg/Kg		10 mg/Kg	
	PH	4,18		5,87		5,43	
	Umidade	44 %		24 %		32 %	
Starkey & White	Potencial redox	193,8 (mV/NHE)	300 a 400 bactérias no solo média probabilidade	263,2 (mV/NHE)	< 300 bactérias no solo muito provável	262,8 (mV/NHE)	< 300 bactérias no solo muito provável
Booth	Resistividade	14 Ω.m	Agressivo	110Ω.m	Agressivo	90 Ω.m	Agressivo
	Potencial redox no pH=7	193,8 (mV/NHE)		263,2 (mV/NHE)		262,8 (mV/NHE)	
	Teor de água	44 %		24 %		32 %	
Girard	Resistividade do extrato aquoso	14 Ω.m	C = 305 solo agressivo	110Ω.m	C = 2,14 solo pouco agressivo	90Ω.m	C = 6,90 solo pouco agressivo
	Umidade de saturação	38 %		39 %		42 %	
	Acidez total	1,84 (meq/litro)		0,08 (meq/litro)		0,32 (meq/litro)	
Sobretensão do H ₂	η _{H₂} t=30 Aço	-151 mV	Pouco agressivo	-34 mV	Pouco agressivo	-63 mV	Pouco agressivo
Stratfull	Resistividade mínima	14Ω.m	125 μm/ ano	110Ω.m	25 μm/ ano	90 Ω.m	< 25 μm/ ano
	pH	4,18		5,87		5,43	
Dpto. Transp. USA	Resistividade mínima	14 Ω.m	12 anos de vida	110Ω.m	30 anos de vida	90 Ω.m	25 anos de vida
	pH	4,18		5,87		5,43	
CLASSIFICAÇÃO FINAL		AGRESSIVO		POUCO AGRESSIVO		AGRESSIVO	

Tabela 48 – Resumo dos resultados físico-químicos da classificação do solo Dona Francisca, Castro e Cafezal do Sul pelos critérios de literatura.

CLASSIFICAÇÃO CORROSIVA DOS SOLOS PELOS CRITÉRIOS DE LITERATURA							
PARÂMETROS		Dona Francisca		Castro		Cafezal	
		Valor obtido	Índice e classificação	Valor obtido	Índice e classificação	Valor obtido	Índice e classificação
Trabanelli e/ou Steinrath	Resistividade	40 Ω.m	Índice = -1 solo pouco agressividade	350 Ω.m	Índice = -1 solo pouco agressividade	430 Ω.m	Índice = +1 solo sem agressividade
	Cloreto	3 mg/Kg		10 mg/Kg		5 mg/Kg	
	Potencial redox	262,8 (mV/NHE)		331 (mV/NHE)		442 (mV/NHE)	
	Sulfato	5 mg/Kg		10 mg/Kg		< 1 mg/Kg	
	PH	5,73		5,85		6,9	
	Umidade	30 %		31 %		17 %	
Starkey & White	Potencial redox	262,8 (mV/NHE)	< 300 bactérias no solo muito provável	331 (mV/NHE)	300 a 400 bactérias no solo média probabilidade	442 (mV/NHE)	> 400 bactérias no solo pouco provável
Booth	Resistividade	40 Ω.m	Agressivo	350 Ω.m	Agressivo	430 Ω.m	Não Agressivo
	Potencial redox no pH=7	262,8 (mV/NHE)		331 (mV/NHE)		442 (mV/NHE)	
	Teor de água	30 %		31 %		17 %	
Girard	Resistividade do extrato aquoso	40 Ω.m	C = 2,46 solo pouco agressivo	350 Ω.m	solo pouco agressivo	430 Ω.m	solo pouco agressivo
	Umidade de saturação	44 %		28 %		58 %	
	Acidez total	0,08 (meq/litro)		0,08 (meq/litro)		0,08 (meq/litro)	
Sobretensão do H ₂	η _{H₂ t=30} Aço	- 53 mV	Pouco agressivo	-21 mV	Pouco agressivo	3 mV	Não agressivo
Stratfull	Resistividade mínima	40 Ω.m	50 μm/ ano	350 Ω.m	< 25 μm/ ano	430 Ω.m	< 25 μm/ ano
	pH	5,73		5,85		6,9	
Dpto. Transp. USA	Resistividade mínima	40 Ω.m	20 anos de vida	350 Ω.m	25 anos de vida	430 Ω.m	45 anos de vida
	pH	5,73		5,85		6,9	
CLASSIFICAÇÃO FINAL		AGRESSIVO		POUCO AGRESSIVO		NÃO AGRESSIVO	

4.2.6 - DISCUSSÃO DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SOLOS (ANÁLISE QUANTITATIVA)

4.2.6.1- TAXA DE CORROSÃO POR PERDA DE MASSA COM RELAÇÃO À RESISTIVIDADE MÍNIMA E COM BASE NOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DO AÇO NOS SOLOS EM ESTUDO

A taxa de corrosão, através da perda de massa, foi correlacionada com a resistividade mínima (solo saturado com água) para diferentes tipos de solos em um trabalho publicado na literatura [140]. Nessa correlação observou-se que a taxa de corrosão varia de forma exponencial decrescente de primeira ordem em relação à resistividade mínima, ou seja, $Tx_{\rho_{\min}} = -0,6 + 80e^{-(\rho_{\min} - 250)/365}$. A partir dos valores de resistividade mínima obtida em laboratório, foram calculadas as taxas de corrosão. Os resultados estão demonstrados na Tabela 49.

Tabela 49 – Valores da taxa de corrosão do aço nos solos, calculado pelo parâmetro da resistividade mínima.

PARÂMETROS DA	Solos Agressivos		
	São Matheus do Sul	Dona Francisca	Curitiba
ρ_{\min}			
$\rho_{\min} (\Omega.m)$	14	40	90
$Tx_{\rho_{\min}} (\mu m / ano)$ $Tx_{\rho_{\min}} = -0,6 + 80e^{-(\rho_{\min} - 250)/365}$	152	142	123
$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	15,2	14,2	12,3
PARÂMETROS DA ρ_{\min}	Solos Pouco Agressivos		Solos Não Agres.
	Castro	Quarto Centenário	Cafezal
$\rho_{\min} (\Omega.m)$	350	110	430
$Tx_{\rho_{\min}} (\mu m / ano)$ $Tx_{\rho_{\min}} = -0,6 + 80e^{-(\rho_{\min} - 250)/365}$	60	117	50
$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	6	11,7	5

Observa-se pelos valores da Tabela 49 que taxa de corrosão do aço nos solos está diretamente ligada à resistividade mínima que o solo apresenta. Quanto maior a resistividade mínima menor é a taxa de corrosão, do material no solo. Solos mais resistivos proporcionam maior queda ôhmica o que dificulta o processo corrosivo. Os resultados obtidos das taxas de corrosão pela resistividade do solo corroboram com a classificação da corrosividade do solo obtida pelos parâmetros da literatura.

4.2.7 - DISCUSSÃO DOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS (ANÓDICO, CATÓDICOS)

Na Tabela 33 estão os parâmetros da reação anódica de oxidação do aço, colunas Z e W, admitindo-se como densidade de corrente de troca para oxidação do ferro de $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (processo $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$) [102] e 60 mV/dec [140] como inclinação de Tafel para o processo anódico, conforme discutido no item 2.18.

Desta forma, determinou-se a reta de oxidação anódica do ferro. Na Figura 52, para o solo Dona Francisca, tem se representado o ponto de encontro entre a reta do processo anódico (●), com a curva total dos processos de redução (■). Este ponto é onde está o valor da densidade de corrente de corrosão e do potencial de corrosão. Este ponto também é o ponto onde está a densidade de corrente limite da redução do oxigênio, já que nesta região de potenciais, a densidade de corrente limite da reação catódica de redução do oxigênio é igual à densidade de corrente de corrosão [101]. Desta forma para o solo Dona Francisca tem-se que o valor do potencial de corrosão ($E_{\text{corr.}}$) é -755 mV e da densidade de corrente de corrosão é $38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

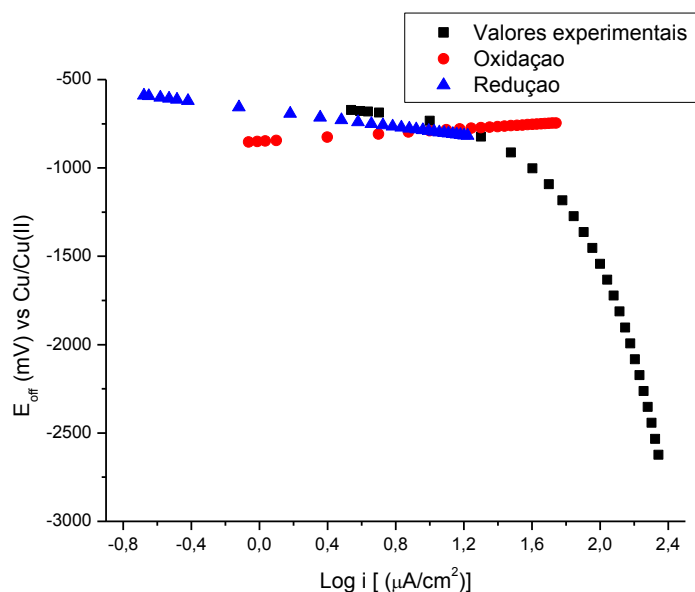


Figura 52 - Curvas de polarização anódica do ferro e catódicas, ora do hidrogênio, ora do oxigênio e valores experimentais para o aço em solo agressivo (Dona Francisca) saturado com H_2O .

De forma análoga determinamos os valores do potencial de corrosão ($E_{corr.}$) e da densidade de corrente de corrosão ($i_{corr.}$) para o aço AISI 1020 nos outros solos (vide anexos) a partir de representações gráficas. Estes valores estão apresentados na Tabela 50.

Tabela 50 – Valores dos potenciais de corrosão ($E_{corr.}$), das densidades de corrente de corrosão e dos potenciais de repouso ($E_{rep. t=30}$) para o tempo de 30 minutos do aço AISI 1020 nos solos estudados.

	S. Matheus	D. Franc.	Ctba	Castro	Q. Cent.	Cafezal
Resistividade ($\Omega.m$)	14	40	90	350	110	430
$E_{Rep. t=30}^{Aço}$ (mV)	-722	-717	-709	-692	-706	-731
$E_{Corr.}^{Aço}$ (mV)	-797	-755	-760	-780	-768	-850
Queda ôhmica (mV)	75	38	51	88	62	119

Pela Tabela 50 observou-se que os potenciais de corrosão foram mais catódicos que os potenciais de repouso nos solos trabalhados. Esta diferença está relacionada com a queda ôhmica dos solos. Quanto maior for a resistividade do solo maior será a queda ôhmica. No caso do solo São Matheus esta análise ficou prejudicada devido a erros experimentais existente durante a obtenção dos valores de E_{off} em laboratório.

4.2.8 - PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DAS REAÇÕES CATÓDICAS

4.2.8.1 – DISCUSSÃO DA SOBRETENSÃO DO HIDROGÊNIO

Neste item obteve-se a preocupação de assegurar um trecho linear que contenha um intervalo de valores de corrente de pelo menos uma década [97].

A sobretensão do hidrogênio para o aço e para os aços com os revestimentos, com base no potencial de repouso em relação ao eletrodo de cobre sulfato de cobre saturado (Cu/Cu(II)) [89], foi calculada, ver item 3.2.4.4.

A Tabela 51 apresenta um resumo dos parâmetros físico-químicos obtidos nos solos e a Tabela 52 apresentam os valores das sobretensões de hidrogênio do aço AISI 1020 e dos revestimentos nos solos estudados. Estes valores foram obtidos através dos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio, para um potencial de repouso de 30 minutos de exposição

Tabela 51 – Resumo dos parâmetros físico-químico para os solos estudados.

	S. Matheus	D. Franc.	Ctba	Castro	Q. Cent.	Cafezal
pH	4,18	5,73	5,43	5,85	5,87	6,9
$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2}$ (mV)	251	344	326	351	352	414
$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2 / (\text{Cu} / \text{Cu}^{+2})}$ (mV)	320	320	320	320	320	320
$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2 / (\text{H}_2 / \text{H}^+)}$ (mV)	-571	-664	-646	-671	-672	-734
Aço AISI 1020						
$E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Aço}}$ (mV)	-722	-717	-709	-692	-706	-731
$\eta_{\text{H}_2 E_{\text{rep}, t=30}}^{\text{Aço}}$ (mV)	-151	-53	-63	-21	-34	+3
$E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Prot.}}$ (mV)	-822	-817	-809	-792	-806	-831
$i_{\text{rep}, t=30}^{\text{Prot.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	9,6	93,7	53,7	15,8	31,6	0,9
$E_{\text{Corr.}}^{\text{Aço}}$ (mV)	-797	-755	-760	-780	-768	-850
$i_{\text{Corr.}}^{\text{Aço}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	7,7	38	31	14,3	23,4	1,06
$E_{\text{Comosão}}^{\text{Prot.}}$ (mV)	-897	-855	-860	-880	-868	-950
$i_{\text{Corr.}}^{\text{Prot.}}$ (IR) ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	16,7	128	75,8	25,9	43	1,44
Queda ôhmica (IR) (mV)	75	38	51	88	62	119
R_{PL} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	12000	1000	2500	9000	5000	213000
$i_{\text{H}_2}^{\text{O Aço}} E_{\text{Corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	5,4	28,2	22	12,6	19,5	0,93
$i_{\text{L.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Não	204	79	20,4	43,3	Não
$I_{\text{Comosão H}_2}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Não	10,7	13,6	9,7	9,7	Não

Resistividade ($\Omega\cdot\text{m}$)	14	40	90	350	110	430
Taxa Corr. ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	152	142	123	60	117	50
Nb ₂ O ₅ + Cu						
$E_{\text{rep},t=30}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}}$ (mV)	-557	-413	-184	-217	-317	-367
$\eta_{\text{H}_2}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}} E_{\text{Rep},t=30}$ (mV)	14	251	462	454	355	367
$E_{\text{Erep},t=30}^{\text{Prot.}}$ (mV)	-657	-513	-284	-317	-417	-467
$i_{\text{Erep},t=30}^{\text{Prot.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	8,6	34	11	10	19	0,57
$E_{\text{Corr.}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}}$ (mV)	-790	-715	-759	-723	-756	-840
$i_{\text{Corr.}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	14,6	61,6	81	28	52,3	1,39
$E_{\text{Comosão}}^{\text{Prot.}}$ (mV)	-890	-815	-859	-823	-856	-940
$i_{\text{PCorr}}^{\text{Prot.}}$ (IR) ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	17,8	75,8	95,5	32,3	61,6	1,69
Queda ôhmica (IR) (mV)	238	302	575	506	439	473
R_{PL} ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	23000	7100	6800	22000	10450	416000
$i_{\text{H}_2}^{\text{O Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}} E_{\text{Corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	8	52,5	100	21,8	40,7	1
$i_{\text{L.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	10	85	98	33,8	62,5	1,1
$I_{\text{Comosão H}_2}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Não	8,9	17,4	10	11	Não
Nb ₂ O ₅ + Ni						
$E_{\text{rep},t=30}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}}$ (mV)	-591	-499	-452	-386	-453	-417
$\eta_{\text{H}_2}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}} E_{\text{Rep},t=30}$ (mV)	-20	165	194	285	219	317
$E_{\text{Erep},t=30}^{\text{Prot.}}$ (mV)	-691	-599	-552	-486	-553	-517
$i_{\text{Erep},t=30}^{\text{Prot.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1,4	5	8	4,2	6	0,6
$E_{\text{Corr.}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}}$ (mV)	-820	-728	-716	-773	-792	-840
$i_{\text{Corr.}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	3,9	21,4	14,7	9,3	13,5	1,3
$E_{\text{Comosão}}^{\text{Prot.}}$ (mV)	-920	-828	816	-873	-892	-940
$i_{\text{PCorr}}^{\text{Prot.}}$ (IR) ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	5,18	33,1	21	11	18,2	1,6
Queda ôhmica (IR) (mV)	229	229	264	387	339	423
R_{PL} ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	50000	8500	19200	53000	19300	415000
$i_{\text{H}_2}^{\text{O Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}} E_{\text{Corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	2,1	9,3	11,5	7,2	8,7	0,97
$i_{\text{L.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Não	32	20,4	9,5	13,5	Não
$I_{\text{Comosão H}_2}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Não	7,4	6,7	9,2	13,5	Não
Nb ₂ O ₅ + Al						
$E_{\text{rep},t=30}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}}$ (mV)	-639	-544	-503	-486	-511	-575
$\eta_{\text{H}_2}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}} E_{\text{Rep},t=30}$ (mV)	-68	120	143	185	161	159
$E_{\text{Erep},t=30}^{\text{Prot.}}$ (mV)	-739	-644	-603	-586	-611	-675
$i_{\text{Erep},t=30}^{\text{Prot.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	5,5	26	13,5	7	12	0,77
$E_{\text{Corr.}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}}$ (mV)	-828	-757	-717	-772	-773	-830
$i_{\text{Corr.}}^{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}}$	7,4	44	19,3	17	29,6	1,08

$E_{\text{Conosão}}^{\text{Prot.}} (\text{mV})$	-928	-857	-817	-872	-873	-930
$i_{\text{p}}^{\text{Prot.}} (\text{IR}) (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	9,9	61,6	24,6	21,4	39,9	1,32
Queda ôhmica (IR) (mV)	189	213	214	286	262	255
$R_{\text{PL}} (\text{k}\Omega.\text{cm}^2)$	32700	5900	18000	18000	9300	390000
$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} \text{ Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	5,4	28,1	16,2	10,5	17,4	0,99
$i_{\text{L}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	Não	65	24,4	19,5	38,9	Não
$I_{\text{Conosão H}_2} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	Não	11,6	7,9	9,1	11,1	Não

Tabela 52 - Valores da Sobretensão do hidrogênio obtido pelos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o potencial de repouso obtido em um tempo de 30 minutos de exposição nos respectivos solos estudados.

	São Matheus	Dona Francisca	Curitiba	Castro	Quarto Centenário	Cafezal
$E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Aço}} (\text{mV})$	-722	-717	-709	-692	-706	-731
$\eta_{\text{H}_2}^{\text{Aço}} (\text{mV})$	-151	-53	-63	-21	-34	+3
$E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}} (\text{mV})$	-557	-413	-184	-217	-317	-367
$\eta_{\text{H}_2}^{\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}} (\text{mV})$	14	251	462	454	355	367
$E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}} (\text{mV})$	-591	-499	-452	-386	-453	-417
$\eta_{\text{H}_2}^{\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}} (\text{mV})$	-20	165	194	285	219	317
$E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}} (\text{mV})$	-639	-544	-503	-486	-511	-575
$\eta_{\text{H}_2}^{\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}} (\text{mV})$	-68	120	143	185	161	159

Utilizando o potencial de repouso do aço AISI 1020 ($E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Aço}}$), em um tempo de 30 minutos, para a obtenção da sobretensão do hidrogênio ($\eta_{\text{H}_2}^{\text{Aço}}$), observou-se pelos resultados, que este apresenta sobretensão negativa, para todos os solos com exceção do solo Cafezal do Sul. Observou-se que o solo São Matheus apresenta a maior sobretensão negativa de todos os solos (-151 mV) para esta situação.

Ao analisarmos os valores da sobretensão do hidrogênio a partir do potencial de repouso, dos aços revestimentos com $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ ($E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}}$, $E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}}$ e $E_{\text{rep}, t=30}^{\text{Al} + \text{Nb}_2\text{O}_5}$), observou-se que a sobretensão passou a ser positiva para todos os revestimentos em todos os solos, com

exceção do revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ (- 20 mV) e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ (- 68 mV) para o solo São Matheus do Sul. Os valores positivos da sobretensão do hidrogênio evidenciam que os revestimentos auferiram uma melhora ao aço.

Os revestimentos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$, expostos ao solo Matheus do Sul, apesar de apresentarem sobretensão negativa, apresentaram uma melhora em relação ao sobretensão do aço AISI 1020 (-151 mV). Ao analisarmos os materiais, níquel e alumínio, utilizados no compósito com o Nb_2O_5 para o revestimento, exposto ao solo São Matheus do Sul (pH = 4,18), pelo diagrama de Pourbaix, observa-se que estes elementos encontram-se na região limite da corrosão e passivação. Este fato faz com que os revestimentos tenham suas eficiências relacionadas com o valor do pH e do potencial. Esta é a possível justificativa, para a continuidade dos valores negativos da sobretensão do hidrogênio.

Ao analisarmos os resultados da Tabela 52 da sobretensão de hidrogênio dos revestimentos expostos aos solos estudados, em função do potencial de repouso, conclui-se que o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ foi o que apresentou os melhores resultados. Em seguida temos o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e por ultimo o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$. Isto indica que os revestimentos propiciaram uma proteção ao substrato contra a corrosão do solo, quando se analisa a sobretensão do hidrogênio que é o parâmetro relacionado com a redução dos íons de hidrogênio existentes na umidade do solo.

4.2.8.2 – DISCUSSÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO

Os valores dos potenciais de corrosão são determinados pela intersecção da reta que representa o processo anódico com a curva dos resultados experimentais obtidos graficamente dos solos analisados. Ver item 4.1.5.3.

A Tabela 53 apresenta os valores do potencial de corrosão para o aço AISI 1020 e para o aço revestidos com $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ nos diferentes solos estudados. Esta tabela também apresenta a queda ôhmica verificada nos sistemas. A diferença existente entre o potencial de repouso e o potencial de corrosão fornece o valor da queda ôhmica (IR) no sistema.

Tabela 53 – Valores dos potenciais de corrosão e da queda ôhmica (IR) do aço AISI 1020 e do aço revestido com Nb₂O₅ + Cu, Nb₂O₅ + Al e Nb₂O₅ + Ni nos solos.

	Solos			
	Agressivo		Pouco Agressivo	
	Dona Francisca	Curitiba	Castro	Quarto Centenário
	E _{corr} (mV)		E _{corr} (mV)	
Aço AISI 1020	-755	-760	-780	-768
Nb ₂ O ₅ + Cu	-715	-759	-723	-756
Nb ₂ O ₅ + Ni	-728	-716	-773	-792
Nb ₂ O ₅ + Al	-757	-717	-772	-773
	IR(mV)		IR (mV)	
Aço AISI 1020	38	51	88	62
Nb ₂ O ₅ + Cu	302	575	506	439
Nb ₂ O ₅ + Ni	229	264	387	339
Nb ₂ O ₅ + Al	213	214	286	262

A Tabela 53 demonstra que o potencial de corrosão do aço nos solos estudados é mais catódico que o potencial de corrosão dos aços revestidos. As exceções são os revestimentos de Nb₂O₅+Al, nos solos Dona Francisca (-757 mV) e Quarto Centenário (- 773 mV) e o revestimento de Nb₂O₅+Ni no solo Quarto Centenário (-792 mV), que mantiveram os valores próximos dos valores encontrados para o aço sem revestimento.

Ao comparar os resultados dos potenciais de corrosão dos revestimentos enterrados nos solos, observa-se que estes refletem as características eletroquímicas do material empregado. Desta forma temos potenciais mais nobres para o revestimento de Nb₂O₅ + Cu, e inalterados para o revestimento de Nb₂O₅ + Al e Nb₂O₅ + Ni.

Ao analisar a Tabela 53, observa-se que houve variação da queda ôhmica para o aço imerso nos diferentes solos estudados. A variação da queda ôhmica está diretamente relacionada com a resistividade mínima dos solos (vide Tabela 50). Para o solo de Castro ($\rho_{\min} = 350 \Omega.m$) verifica-se a maior queda ôhmica (88 mV) , enquanto que verificou-se uma queda ôhmica (38 mV) para o solo (Dona Francisca) de menor resistividade mínima ($\rho_{\min} = 40 \Omega.m$). Já os outros solos apresentaram valores intermediários de queda ôhmica.

A Tabela 53 demonstra que houve variação da queda ôhmica nos revestimentos à base de Nb₂O₅, sendo que, o revestimento de Nb₂O₅+Cu foi o que apresentou maior queda se comparado aos outros revestimentos. O revestimento de Nb₂O₅+Al foi o que apresentou menor queda ôhmica se

comparado com os outros revestimentos. O revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ ficou com valores intermediários entre os revestimentos de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$.

Desta forma temos que o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ sobre o aço imerso em todos os solos estudados é o que apresenta melhores resultados, pois, quanto mais acentuada for a queda ôhmica, proporcionada pelo revestimento, mais difícil será a proteção catódica do sistema. Comprovando, assim a eficiência do revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$.

4.2.8.3 – DISCUSSÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA DO HIDROGÊNIO

A partir da obtenção da inclinação de Tafel na região de potenciais estacionários e do potencial de equilíbrio do hidrogênio ($E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)}$), recém calculado, foi possível obter a densidade de corrente de troca do hidrogênio para o aço e para os revestimentos.

A densidade da corrente de troca do hidrogênio traduz a parcela de potenciais relacionados com a polarização ou deslocamento do equilíbrio da redução do hidrogênio de acordo com a equação 4.1. Esta parcela está relacionada com o terceiro termo da equação 4.1.

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = E_{\text{rev}_{\text{H}_2}/\text{H}^+} - 120 \log \frac{i_c}{i_{\text{H}_2}^0} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Para uma densidade de corrente de troca relativamente alta, o terceiro termo da equação torna-se relativamente baixo e, portanto, não é significativo ao ser subtraído do segundo termo. Isto é, há um pequeno deslocamento de potenciais no sentido da despolarização, pois neste caso o equilíbrio da redução do hidrogênio é facilmente deslocado (Processo Polarizado). Para um valor de densidade de corrente de troca relativamente baixo, o 3º termo se torna significativo ao ser subtraído do segundo termo. Isto significa que há um grande deslocamento de potenciais no sentido da despolarização, pois neste caso o equilíbrio da redução do hidrogênio é de difícil deslocamento. Isto demonstra que, neste caso, a reação catódica de redução do hidrogênio tem uma grande contribuição para o processo corrosivo do aço.

As Tabelas 51 e 54 apresentam os valores da densidade de corrente de troca do hidrogênio obtidos pelos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio dos revestimentos e do aço AISI 1020.

Tabela 54 - Resumo dos valores da densidade de corrente de troca do hidrogênio obtidos pelos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio dos revestimentos Nb₂O₅+Cu, Nb₂O₅+Ni, Nb₂O₅+Al e Aço.

	Solos			
	Agressivo		Pouco Agressivo	
	Dona Francisca	Curitiba	Castro	Quarto Centenário
	$i_{H_2}^0$ ($\mu A/cm^2$)	$i_{H_2}^0$ ($\mu A/cm^2$)	$i_{H_2}^0$ ($\mu A/cm^2$)	$i_{H_2}^0$ ($\mu A/cm^2$)
Aço AISI 1020	28,2	22	12,6	19,5
Nb ₂ O ₅ + Cu	52,5	100	21,8	40,7
Nb ₂ O ₅ + Ni	9,3	11,5	7,2	8,7
Nb ₂ O ₅ + Al	28,1	16,2	10,5	17,4

Com base nos valores obtidos na Tabela 54, podemos classificar os revestimentos em função dos tipos de solos estudados com relação ao parâmetro da densidade de corrente de troca.

Para os aços revestidos enterrados nos solos, quando comparados com o aço sem revestimento, observa-se que o revestimento com Nb₂O₅+Cu polariza a redução do hidrogênio em todos os solos e que, os revestimentos de Nb₂O₅+Ni e Nb₂O₅+Al despolarizam esta redução em todos os solos. O revestimento de Nb₂O₅+Ni é o revestimento mais despolarizado.

Neste sentido conclui-se que o revestimento de Nb₂O₅+Cu apresenta o maior melhoramento ao revestir o substrato, quando analisado por este parâmetro, pois ele foi o que apresentou as maiores densidades de corrente de troca com relação ao aço e aos outros revestimentos nos solos estudados. Em relação aos revestimentos temos que o melhor é o revestimento de Nb₂O₅+Cu, seguido do de Nb₂O₅+Al e por último Nb₂O₅+Ni.

Ao analisarmos de forma comparativa os valores da densidade de corrente de troca (Tabela 54) dos revestimentos, para o solo Quarto Centenário, verificamos que o revestimento de Nb₂O₅+Cu é o que apresenta a maior densidade de corrente de troca (40,7 $\mu A/cm^2$) seguido do Nb₂O₅+Al (17,4 $\mu A/cm^2$) e do Nb₂O₅+Ni (8,7 $\mu A/cm^2$). O valor da densidade de corrente de troca é calculado em função da área reativacional da superfície exposta ao

eletrólito, isto é, quanto maior a área exposta da superfície, maior é a rugosidade superficial e, menor é o valor da densidade de corrente de troca. Desta forma temos que a camada de revestimento aspergida $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ é menos rugosa que as camadas aspergidas com $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ e que a camada de revestimento aspergida com $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ está em uma região intermediária de rugosidade quando comparada com os outros revestimentos.

Este comportamento é corroborado com as análises feitas das técnicas de superfície, onde fica clara a melhor performance do revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, em relação aos revestimentos.

Ao analisar a agressividade do solo não se deve pensar de forma isolada, isto é, além destes parâmetros deve-se levar em conta a contribuição de outros parâmetros, tais como: parâmetros físico-químicos juntamente com os critérios existentes na literatura assim como os parâmetros eletroquímicos (potencial de equilíbrio dos processos envolvidos, potenciais de corrosão e correntes de corrosão).

4.2.8.4 – DISCUSSÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE NECESSÁRIA PARA PROTEÇÃO DO AÇO E DOS REVESTIMENTOS NO SOLO ($i_{\text{Prot. Ecorr}}^{\text{Prot.}}(\text{IR})$) COM A INTERFERÊNCIA DA QUEDA ÔHMICA NOS PROCESSOS DE REDUÇÃO

Uma vez obtidos os potenciais de corrosão para os revestimentos, expostos nos solos, acrescenta-se 100 mV mais catódico que o potencial de corrosão e obtém-se o valor do potencial de proteção. Neste ponto têm-se o valor da densidade de corrente de proteção na existência de queda ôhmica nos processos de redução ($i_{\text{Prot. Ecorr}}^{\text{Prot.}}(\text{IR})$).

Desta forma como obtemos os potenciais de corrosão para os revestimentos graficamente, acrescentamos 100 mv mais catódico que o potencial de corrosão e obtemos a densidade de corrente necessária para proteção do aço no solo. A Figura 53 demonstra a obtenção deste valor para o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ exposto ao solo Quarto Centenário e na Tabela 55 temos o resumo dos valores da densidade de corrente ($i_{\text{Prot. Ecorr}}^{\text{Prot.}}(\text{IR})$) para os revestimentos nos solos estudados.

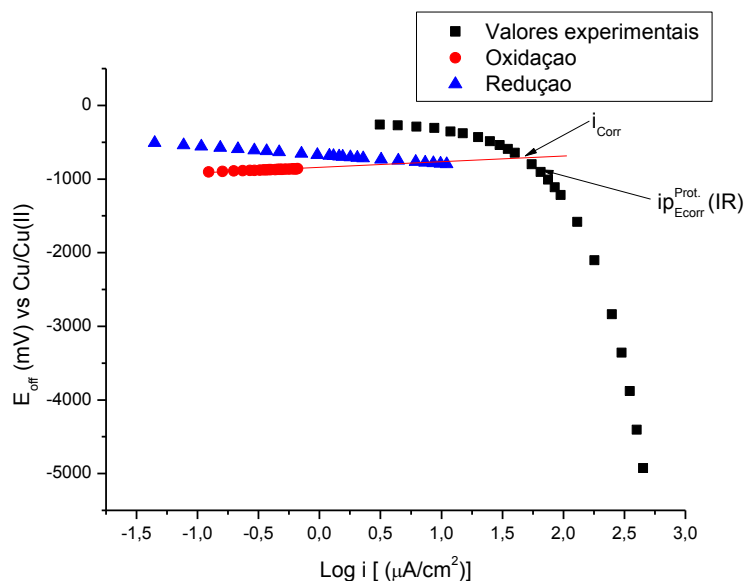


Figura 53 - Curvas potenciodinâmicas envolvendo todos os processos corrosivos do revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ no solo Quarto Centenário saturada com H_2O .

Tabela 55 - Resumo dos valores da densidade de corrente necessária para proteção do aço e dos revestimentos nos solos.

	Solos			
	Agressivo		Pouco Agressivo	
	Dona Francisca	Curitiba	Castro	Quarto Centenário
	$i_p IR (\mu\text{A} / \text{cm}^2)$	$i_p IR (\mu\text{A} / \text{cm}^2)$	$i_p IR (\mu\text{A} / \text{cm}^2)$	$i_p IR (\mu\text{A} / \text{cm}^2)$
Aço AISI 1020	128	75,8	25,9	43
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$	75,8	95,5	32,3	61,6
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$	33,1	21	11	18,2
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$	61,6	24,6	21,4	39,9

Pela Tabela 55, pode ser observado que para proteger o aço imerso no solo Dona Francisca (solo agressivo) é necessária a injeção de $128 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e para o solo de Castro (pouco agressivo) é necessária a injeção de $25,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Os solos Curitiba e Quarto Centenário apresentam valores intermediários para sua proteção, ou seja, $75,8$ e $43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente. Isto demonstra que quanto mais agressivo é o solo maior e a densidade de corrente necessária para proteger o aço. Comportamento similar é observado para os revestimentos, a exceção é o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ no solo Quarto Centenário (pouco agressivo).

Ao comparar o aço com revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ com o aço sem revestimento observa-se que o mesmo proporciona uma densidade de corrente de proteção maior em todos os solos, propiciando uma melhor proteção ao substrato. A exceção aconteceu no solo Dona Francisca. A causa provável deste valor ser menor ($75,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) do que o valor do aço sem revestimento ($128 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) pode estar relacionado com a queda ôhmica do solo. Como a resistividade deste solo é $40 \Omega\cdot\text{m}$, erros experimentais podem ter ocorrido durante as medições em laboratório.

Ao comparar os revestimentos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ com o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, este revestimento ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$), apresenta o maior melhoramento ao substrato quando analisado por este parâmetro, pois o mesmo fornece a maior densidade de corrente necessária para proteção em todos os solos analisados com exceção do solo Dona Francisca. Os revestimentos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ não fornecem a referida proteção. Mais uma vez, observa-se a influência da Queda Ôhmica existente nos revestimentos, talvez pelo fato de haver menos defeitos (vacâncias e interstícios) no revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$, um pouco mais de defeitos no aço revestido com $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ e finalmente uma maior quantidade de defeitos do aço revestido com $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$.

O fato dos revestimentos com $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ necessitarem de menores valores de densidades de corrente para sua proteção em relação ao aço sem revestimento, pode ser uma indicação de que está ocorrendo nestes revestimentos, junto com a reação anódica do ferro, a dissolução dos metais níquel e alumínio.

4.2.8.5 – PROPORCIONALIDADE ENTRE A REDUÇÃO DO HIDROGÊNIO E A REDUÇÃO DO OXIGÊNIO

Com o objetivo de ter uma concepção primária das reações de redução do hidrogênio e do oxigênio sobre o aço e para os revestimentos imersos nos diferentes solos estudados, decidiu-se analisar o ponto em que a redução do hidrogênio prevalece no sistema. Este ponto se dá a partir do cruzamento da reta que representa a redução do hidrogênio com a reta de oxidação do aço e dos revestimentos.

Ao traçarmos os gráficos da curva de polarização obtida com a reta de oxidação dos aços e dos revestimentos e a reta que representa a redução do hidrogênio nos solos São Matheus e Cafezal do Sul, observamos que as mesmas não se cruzaram abaixo dos valores experimentais (vide Figuras 54 e 55). Isto se justifica pelos seguintes fatos:

- O solo Cafezal do Sul é o que apresentou o maior efeito de queda ôhmica de todos os solos para um intervalo de tempo de 30 minutos. Isso fez com que ao utilizarmos os valores do intervalo de potenciais para representar a reta da redução do hidrogênio, esses solos se tornassem mais nobres que os potenciais da curva de polarização em condições “off” (vide Figura 54), o que demonstra que esta queda ôhmica não foi totalmente eliminada durante o procedimento experimental de “on/off” (vide item 3.2.4.5) realizada em laboratório.

Em um solo de alta resistividade como é o caso de Cafezal do Sul observa-se que a reação catódica de redução do oxigênio é desprezível em relação à redução do hidrogênio. Uma possível explicação é que no mecanismo da reação catódica de redução do oxigênio existe o processo difusional que é fortemente influenciado pela queda ôhmica do sistema.

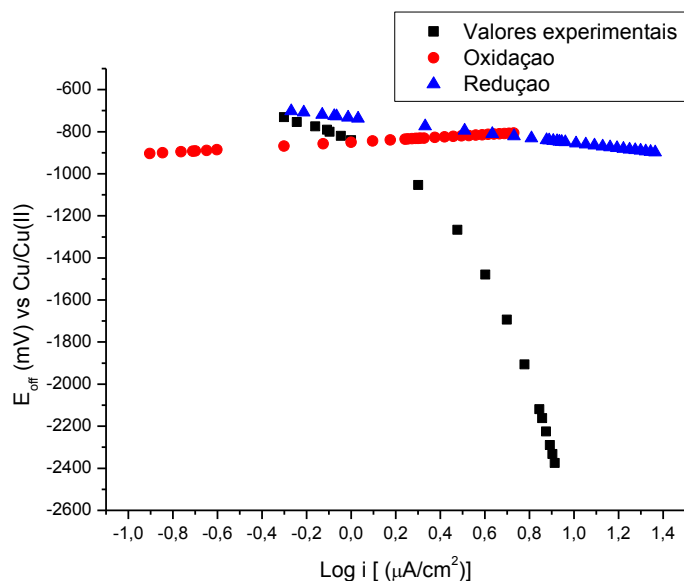


Figura 54 - Curvas de polarização anódica do ferro e catódica, ora do hidrogênio, ora do oxigênio e valores experimentais do aço em solo Cafetal do Sul saturado com H_2O .

O solo São Matheus do Sul apresenta uma resistividade $14 \Omega.m$ e um pH próximo de 4, o que dificulta a obtenção do valor do potencial “off”, uma vez que, o potencial “on” está muito próximo do mesmo. Isso fez com que ao utilizarmos os valores do intervalo de potenciais para representar a reta da redução do hidrogênio, esses solos se tornassem, mais nobres que os potenciais da curva de polarização em condições “off” (vide Figura 55).

Como o solo São Matheus do Sul é um solo ácido ($pH=4,18$), neste solo predomina a reação catódica de redução do hidrogênio e, por consequência, a reação catódica de redução do oxigênio existe em uma proporção que se pode considerar desprezível. Esta explicação pode ser exemplificada pela Figura 9 desta tese (Figura extraída da referência 104).

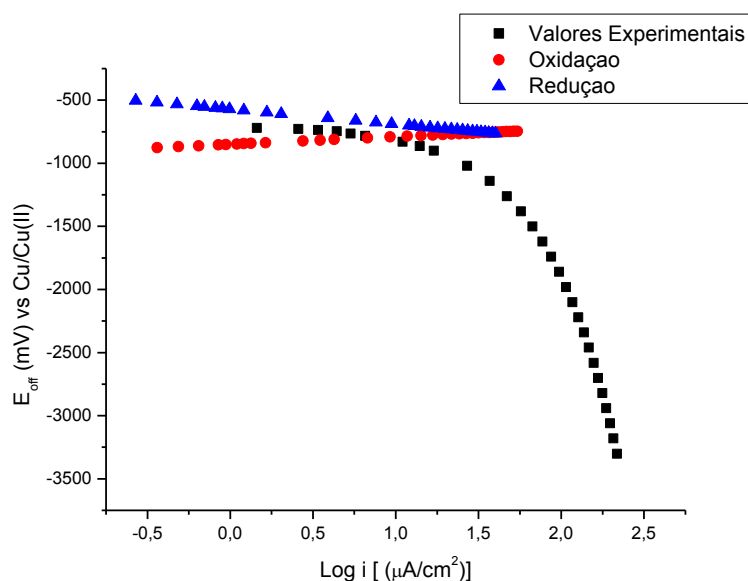


Figura 55 - Curvas de polarização anódica do ferro e catódicas, ora do hidrogênio, ora do oxigênio e valores experimentais para o aço em solo São Matheus saturado com H_2O .

Para os solos de Curitiba, Dona Francisca, Quarto Centenário e Castro, observou-se que a reta que representa a redução do hidrogênio, em azul, cruza com a curva experimental, em preto, dos aços expostos nestes solos. A Figura 56 exemplifica este fato. O resultado da subtração do valor da densidade de corrente de corrosão (i_{Corr}), e da densidade de corrente de corrosão do aço devido a redução do H_2 ($i_{Corr_{H_2}}$), indica a relação da variação da proporção de redução do oxigênio com a redução do hidrogênio sobre o aço. Para se ter uma idéia da proporcionalidade entre a redução do hidrogênio com a redução do oxigênio construiu-se a Tabela 56.

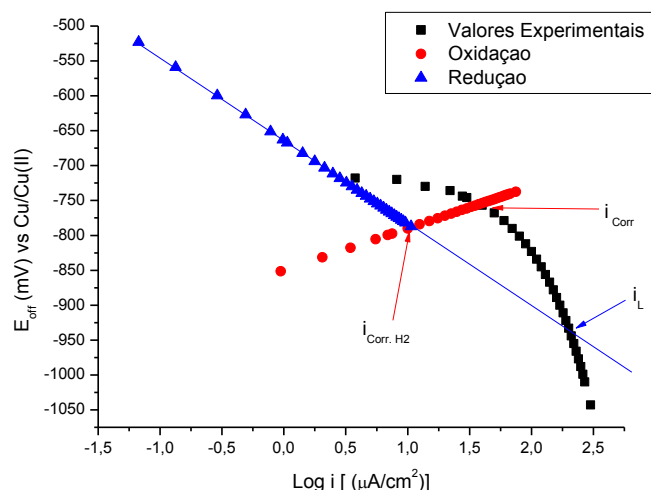


Figura 56 - Curvas de polarização anódica do ferro e catódicas, ora do hidrogênio, ora do oxigênio e valores experimentais para o aço em solo Dona Francisca saturado com H_2O .

Tabela 56 – Valores da densidade de corrente de corrosão do aço e dos revestimentos obtida pelo cruzamento da curva de polarização e a reta que representa a redução do hidrogênio.

	Solos			
	Agressivo		Pouco Agressivo	
	Dona Francisca	Curitiba	Castro	Quarto Centenário
$i_{Corr}^{Aço} (\mu A/cm^2)$	38	31	14,3	23,4
$i_{Corr_{H_2}} (\mu A/cm^2)$	10,7	13,6	9,7	9,7
H_2 (%)	28	44	68	41
O_2 (%)	72	56	32	59
$i_{Corr}^{Nb_2O_5+Cu} (\mu A/cm^2)$	61,6	81	28	52,3
$i_{Corr_{H_2}} (\mu A/cm^2)$	8,9	17,4	10	11
H_2 (%)	14	21	36	21
O_2 (%)	86	79	64	79
$i_{Corr}^{Nb_2O_5+Ni} (\mu A/cm^2)$	21,4	14,7	9,3	13,5
$i_{Corr_{H_2}} (\mu A/cm^2)$	7,4	6,7	9,2	13,5
H_2 (%)	35	46	99	100
O_2 (%)	65	54	1	0
$i_{Corr}^{Nb_2O_5+Al} (\mu A/cm^2)$	44	19,3	17	29,6
$i_{Corr_{H_2}} (\mu A/cm^2)$	11,6	7,9	9,1	11,1
H_2 (%)	26	41	54	38
O_2 (%)	74	59	46	62

Pela Tabela 56, pode ser observado que a proporcionalidade entre a redução do oxigênio e a redução do hidrogênio sobre o aço é função da resistividade do solo. Para solos com alta resistividade (Castro = 300 $\Omega.m$) a redução predominante é a redução do hidrogênio (68%). Para o solo Dona Francisca de baixa resistividade (40 $\Omega.m$) a redução predominante é a do oxigênio (72%). Para solos com valores intermediários de resistividade, Quarto Centenário (110 $\Omega.m$) e Curitiba (90 $\Omega.m$), observa-se que a relação entre os processos de redução é de 1:1.

O incremento da queda ôhmica adicionada ao aço devido à presença do revestimento após a aspersão (área exposta) e a nobreza dos materiais utilizados no revestimento, proporciona uma mudança direta na reação de redução do oxigênio.

Quando o revestimento acrescentado ao aço é de boa característica (Nb_2O_5+Cu) observa-se, em relação ao aço sem revestimento, que o revestimento minimiza ou dificulta o equilíbrio do eletrodo de oxigênio em todos os solos. Quando o revestimento acrescentado ao aço é de uma característica menos nobres (Nb_2O_5+Ni), temos que, para solos mais resistivos, Castro e Quarto Centenário, a redução do oxigênio é afetada (devido à existência da etapa difusional no mecanismo do processo de redução do oxigênio), porém para solos com menores resistividades esta alteração é mínima.

Para o revestimento de Nb_2O_5+Al , observa-se que a redução de hidrogênio em relação à redução de oxigênio está em um patamar de 1:1

Para um solo agressivo devido à baixa resistividade (solo Dona Francisca), a proporcionalidade das reações catódicas foi de 70% para a redução do O_2 e 30% para a redução do H_2 . Neste caso a reação anódica é a oxidação do ferro e/ou formação de um filme de óxido sobre o metal e espera-se que o mais provável para a reação anódica, seja a formação do filme de óxido ($\beta_a = 60$ mV/dec) e para as reações catódicas temos: $70\% \times \beta_{O_2}$ ou $30\% \times \beta_{H_2}$. Portanto espera-se ter 40 mV/dec ($70\% \times 60$) para redução do O_2 e 40mV/dec para redução do H_2 ($30\% \times 120$), o que perfaz um total de 80 mV/dec para as reduções catódicas (β_c). Assim a constante de Stern & Geary (K_{SG}) pode ser calculada pela equação 2.37 e este valor é próximo de 15.

Essa constante de Stern & Geary pode ser checada através da relação entre a densidade de corrente de corrosão e a resistência de polarização linear, conforme mostra a equação 2.36. Ao dividir o valor de 15 da constante de Stern & Geary recém obtida pelo valor de 14 da densidade de corrente de corrosão (vide tabela 51) do solo Dona Francisca (taxa de corrosão dividida por 10), obtém-se o valor de $1\text{K}\Omega.\text{cm}^2$ para a R_{PL} . Este valor é idêntico ao valor obtido experimentalmente da R_{PL} para o solo Dona Francisca (vide tabela 51).

Análise similar à mencionada acima para os solos apontam uma constante de Stern & Geary de 10 para solos não agressivos e 15 para solos pouco agressivos. Ao usar esses valores de constante de Stern & Geary recém obtidos na equação 2.36, obtém-se valores de resistência linear maiores que a R_{PL} obtida para o solo Dona Francisca. Isto mostra uma boa conformidade com os valores de R_{PL} experimental demonstrados na tabela 51.

4.2.8.6 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS ELETROQUÍMICOS ENVOLVENDO A DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE DA REDUÇÃO DO OXIGÊNIO

Com o objetivo de apresentar uma técnica experimental sobre a obtenção da i_{L} (densidade de corrente limite) da redução do oxigênio, decidiu-se estudar o ponto entre o cruzamento da reta que representa a redução do hidrogênio com a curva total (valores experimentais) para o aço nos solos estudados (vide figura 56). Essa explicação pode ser exemplificada pela Figura 10 (figura extraída da referência 104). Para correntes experimentais muito próximas de i_{L} a redução do H_2 é muito menor que a redução do O_2 . Na medida em que a corrente experimental aumenta se aproximando do i_{L} , a redução do H_2 aumenta e vai alcançando a redução do O_2 . Quando a corrente experimental é igual a i_{L} a redução do H_2 se iguala a redução do O_2 . Para correntes experimentais maiores que i_{L} a redução do H_2 se torna maior que a redução do O_2 e cada vez mais se distancia da redução do O_2 , na medida em que a corrente experimental continua aumentando, enquanto que a redução do O_2 é constante e está quantificada pela i_{L} .

Pela Tabela 51 pode ser observado que a i_L (redução do O_2) está relacionada com a resistividade do solo. Para o aço exposto a solos de alta resistividade (Castro e Quarto Centenário) e classificados como pouco agressivos a i_L é 20,4 e 43,3 $\mu A/cm^2$, enquanto que, para solos classificados com agressivos e baixa resistividade (Dona Francisca e Curitiba) e os valores encontrados foram 204 $\mu A/cm^2$ e 79 $\mu A/cm^2$. Os resultados acima indicam que a redução do oxigênio está presente em solos de baixa resistividade. Para solos de alta resistividade, existe pouca presença de oxigênio.

Ao analisar i_L para o aço e para os revestimentos imersos nos solos analisados, observa-se que para solos de baixa resistividade, os revestimentos alteram a redução do oxigênio (i_L diminui). Para solos de alta resistividade o revestimento de Nb_2O_5+Cu facilita a redução do oxigênio (provavelmente devido a um aumento de área catódica causada pela introdução de um metal nobre no revestimento), o revestimento de alumínio não altera a redução do oxigênio (provavelmente devido à similaridade de nobreza entre o alumínio e o aço). Finalmente o revestimento de níquel diminui ainda mais a redução do oxigênio, (provavelmente devido à dissolução do níquel), conforme demonstra a Figura 57.

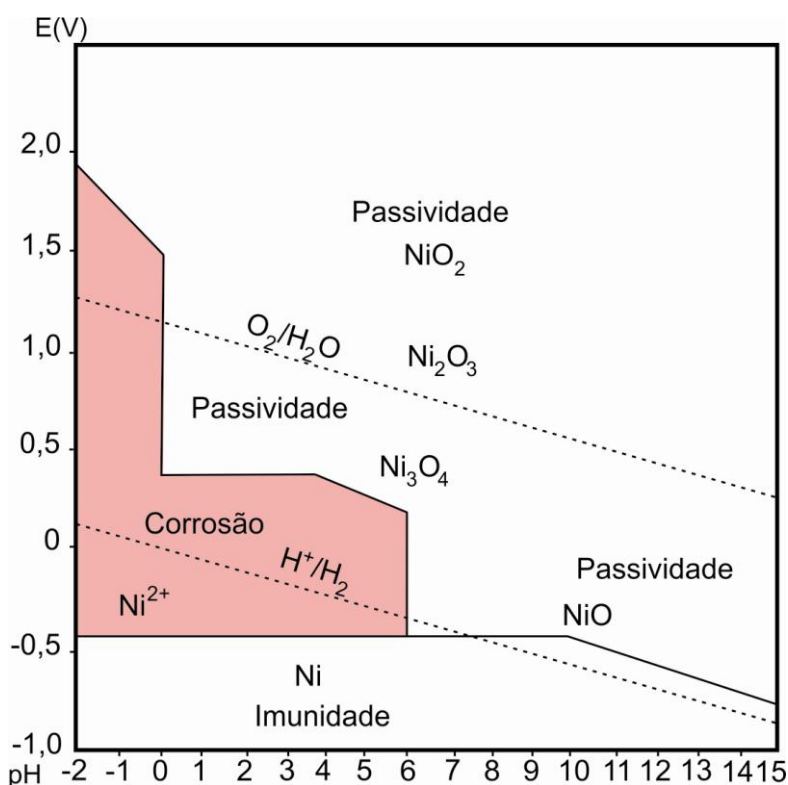


Figura 57 - Diagrama de equilíbrio potencial versus pH para o sistema níquel- água, a 25°C [46]

5. Conclusões

- Pelo processo de aspersão utilizado, pode-se concluir que:
 - Existirá a condição ideal de aderência dos revestimentos depositados ao substrato.
 - Os pós metálicos (Cu, Ni e Al) atuam como matriz dúctil para fixação do Nb_2O_5 ao substrato.
 - O elemento que possuir menor densidade no compósito, é o que prevalece em maior quantidade na área revestida da camada.
 - O Nb_2O_5 apresentou mudança de fase após a aspersão.
 - Os revestimentos apresentaram baixo índice de porosidades.
- Com base na caracterização dos solos, nos potenciais de repouso e de corrosão e das técnicas eletroquímicas, pode-se concluir que:
 - Houve variação do potencial de repouso no sentido catódico.
 - Pelo E_{repouso} verificou-se em todos os solos analisados o que revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ oferece maior proteção que o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ e este é superior ao revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$.
 - Pelos critérios de literatura os solos foram classificados em: Agressivo (São Mateus, Dona Francisca e Curitiba), Pouco agressivo (Quarto Centenário e Castro) e Não Agressivo (Cafetal do Sul).
 - A taxa de corrosão do aço nos solos está diretamente ligada à resistividade mínima do solo.
 - Observa-se uma relação inversa entre a queda ôhmica proporcionada pelo solo e a corrente de corrosão.
 - Na análise da sobretensão do hidrogênio (η_{H_2}) no aço e nos revestimentos observou-se que:
 - Após a aplicação dos revestimentos, a sobretensão passa a ser positiva em todos os solos.
 - O revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ oferece maior proteção em todos os solos analisados. Em seguida temos o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$ e por último o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$.

- Pelos parâmetros do potencial de corrosão temos que:
 - Os revestimentos proporcionam um potencial mais nobre
 - O revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ oferece melhor proteção, pois proporciona a maior queda ôhmica nos solos.
- Pela análise da densidade de corrente de troca do hidrogênio temos que:
 - O revestimento com $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ dificulta o deslocamento do equilíbrio da redução do hidrogênio em todos os solos.
 - O revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ oferece maior proteção em todos os solos analisados. Em seguida temos o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$ e por último o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$.
- Pelos valores da densidade de corrente de proteção do aço e dos revestimentos nos solos estudados temos que:
 - O revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ fornece a maior densidade de corrente de proteção e proporciona a maior queda ôhmica.
 - O revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ oferece maior proteção em todos os solos analisados. Em seguida temos o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ e por último o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$.
- Pela proporcionalidade entre a redução do O_2 e do H_2 temos que:
 - No aço existe indicativo que a proporcionalidade entre a redução de O_2 e H_2 está relacionada com a resistividade do solo.
 - A nobreza dos materiais utilizados no revestimento e a queda ôhmica propiciada por estes proporciona uma mudança direta na reação de redução do oxigênio.
- Pela densidade da corrente limite de redução do oxigênio temos que:
 - No aço a i_L (redução do O_2) está relacionada com a resistividade do solo e em solos classificados com agressivos e de baixa resistividade a i_L é maior indicando que a redução do oxigênio está mais presente no aço.
 - O revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$ oferece maior proteção em todos os solos analisados. Em seguida temos o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ e por último o revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$.

- Como conclusão final tem-se que a aplicação pelo processo “flame spray” do compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ como revestimento anticorrosivo para proteção e recuperação de estruturas enterradas de linhas de transmissão é o mais recomendável.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Aplicar os compósitos ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$) por outros processos de aspersão térmica estudando seu comportamento quanto à corrosão pelo solo.

- Diminuir a porcentagem dos pós metálicos: níquel, cobre e alumínio no compósito com Nb_2O_5 e posterior aplicação dos compósitos pelos processos de aspersão térmica estudando seu comportamento quanto à corrosão pelo solo.

- Fazer estudo comparativo da aspersão térmica dos compósitos ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$) com o revestimento de zinco por galvanização a fogo sobre o aço.

- Fazer estudo comparativo da aspersão térmica dos compósitos ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$) com o revestimento de zinco por deposição eletrolítica sobre o aço.

- Fazer estudo comparativo da aspersão térmica dos compósitos ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ni}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}$) com a aspersão térmica do Galvalume (Alumínio + Zinco) sobre o aço estudando seu comportamento quanto à corrosão pelo solo.

7. Referências Bibliográficas

1. J.L. ALAMILLA, M.A. ESPINOSA-MEDINA, E. SOSA, Modelling steel corrosion damage in soil environment, *Corrosion Science* 51 (2009) 2628–2638.
2. PAULO GOMES, L. *Sistemas de Proteção Catódica – IEC- Instalações e Engenharia de Corrosão*. 1ª Ed. Editora Diagraphic, Rio de Janeiro/RJ – 2002, 211p.
3. MACHINE DESIGN, Thermal-spray coatings cover corrosion and wear needs. *Cleveland*, v. 70, nº14, p. 90-91, Aug. 6, 1998
4. BERGER van den, F.M.J., Thermal spray processes: an overview. *Advanced Materials & Processes*, v. 154, nº 6, p. 31-34, dec 1998.
5. LIMA, C.C. ; TREVISAN, R. *Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações*, Ed. ARTLIBER, 2001, ISBN 8588098075, 148p.
6. THOMASON, W.H. Offshore Corrosion Protection With Thermal - Sprayed Aluminum. OTC 4971, Conoco Inc. p.125-129, Texas May 6-9, 1985.
7. HUPPATZ, W., DAHMEN and WIESER, D. The improvement of corrosion protective layers by using sacrificial aluminium alloys for metal spraying. *DVS 152*, p. 191-192. 1995.
8. FISCHER, K.P. et al. Performance of Thermal Sprayed Aluminium Coatings in the Splash Zone and Riser Service. Paper N° 499. *Corrosion/94*. p. 499/1-499/21. 1994.
9. CAMPBELL, H.S. Sprayed Aluminum and Zinc Protect Against Corrosion by Aqueous Solutions, *Anti- Corrosion Method Materials*, 29,(8),10-12, agosto 1982.
10. D' ALKAINÉ, C.V.; SOUZA, L. M. M., NART, F. C. The anodic behavior of niobium – I. The state of the art. *Corrosion Science*, v. 34, n.1, p. 109-111, 1993.
11. BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Electrochemical Characterization of thin passive films on Nb electrodes in H₃PO₄ solutions. *D v. 8*, n. 6, p.: 615-620, 1997.
12. ROBIN, A. Comparative study of Nb, Nb-10W and Nb-16Ta-12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions. *Electrochimica Acta*, v.49, n.12, p 1915-1923, 2004.
13. GOMES, M. A. B., ONOFRE, S., JUANTO, S, BULHÔES L. O. S. Anodization of niobium in sulphuric acid media. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, n. 11. p.1023-1026, 1991.
14. ROBIN, A. Corrosion behavior of niobium in sodium hydroxide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 34, n. 6. p. 623-629, 2004.
15. KAMINARI, N. M. S., *Reatores de Leito Fluidizado: Um Estudo da Correlação para Remoção de Íons Cobre de Efluentes Líquidos para o Mecanismo de Transporte de Massa*. 118 p. Tese de Doutorado – UFPR – Curitiba, 2006.
16. RODRIGUEZ, R. M. H. P. *Formação de Óxidos nos Revestimentos de Alumínio depositados por Aspersão Térmica*. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, 2003. 118p.

17. THORPE,M.L., Thermal Spray Industry, Advanced Materials & Processes, V.5, p.50-61,1993.
18. HANKIRK,M and HANSEN,D.S.,Metallized Coating for Pressure Vessel Corrosion, Materials Performance, Sep.,p.31-34,1994.
19. PANOSIAN, Z., 2001, *Revestimentos Metálicos para Proteção contra Corrosão*, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Florianópolis.
20. PAREDES, R. S. C. *Estudo de Revestimentos de Alumínio depositados por três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha*. Tese de Doutorado – Depto. de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, Abril de 1998, 246p.
21. BRADAI, M.A. et al. Study of microstructure, phases and microhardness of metallic coating deposited by flame thermal spray. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 200. May 2008.
22. SAMPSON,E., Advances in Thermal Spray Coatings Broaden Their Applications, Welding Journal, July, p.39-41,1993.
23. SMITH,R.W. and FAST,R.D., The Future of Thermal Spray Technology, Welding Journal, July, p. 43-50,1994.
24. KREYE, H., et.al., Properties and characterization of Thermal Spray Coating, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, France, p.629-634,1998.
25. IRVING, B., et. al., The HVOF Process: The Hottest Topic in the Thermal Spray Industry, Welding Journal, July, p.25-30, 1993.
26. SCHIEFLER Fo., M. F. O. *Estudo Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos depositados por Aspersão Térmica*. Tese de Doutorado – POSMEC / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, Abril de 2004, 281p.
27. Norma Petrobras, nº 2568, Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica, Rio de Janeiro, 2003.
28. PANOSSIAN, Z. *Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. Manual: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, V. I, 1^a Edição, São Paulo, 1993, 280p.
29. Norma NACE N°1 / SSPC-SP 5, *White Metal Blast Cleaning*.
30. Norma ISO 8501-1:1988, *Preparation of Steel Substrates before Application of Paints and Related Products* – Visual Assessment of Surface Clealiness.
31. NORMA ABNT P-NB-13. [NBR 6405/1980]. Rugosidade das Superfícies, p.9, 1980.
32. MARANHO,O.; Influência da preparação da Superfície na Aderência de Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica. Dissertação de Mestrado – Depto. De Engenharia Mecânica,UFSC, Florianópolis, Outubro de 1996, 126p.

33. TREVISAN, R.; LIMA, C.C.; *Aspersão Térmica Fundamentos e Aplicações*. Editora Artliber, São Paulo. 2001. 148p.
34. MELLALI, M., FAUCHAIS, P., GRIMAUD, A. Influence of Substrate Roughness and Temperature on the Adhesion/Cohesion of Alumina Coating. *Surface and Coatings Technology*. V.81, p.275-286.1996.
35. MARANHÃO, O.; *Aspersão Térmica de Ferro Fundido Branco Multicomponente*. Tese de Doutorado – Depto. De Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2006, 188p.
36. MILITARY STANDARD 2138-A. Metal sprayed Coatings for Corrosion Protection Aboard Naval Ships (METRIC), 36p. 1992.
37. PANOSIAN, Z., *Revestimentos Metálicos para Proteção contra Corrosão*, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Florianópolis. 2001.
38. Z. BABIAK, T. WENZ, L. ENG, *Fundamentals of Thermal Spraying, Flame and Arc Spraying*, *Modern Surface Technology*, nº 136, Pages 119, 2006.
39. BERNDT, C. C., BERNECKI, T., et.al, *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International, 2004.
40. R. KNIGHT and R.W. SMITH, *Thermal Spray Forming of Materials, Powder Metal Technologies and Applications*, Vol 7, ASM Handbook, ASM International, 1998, p 408–419.
41. BHUSHAN, B., and GUPTA, B. K., *Handbook of Tribology: Material Coating and Surface Treatments*, McGraw-Hill, New York, 1991.
42. HOWES, JR., C. P. *Thermal Spraying: Processes, Preparation, Coatings and Applications*. *Welding Journal*, AWS, V. 73, No. 4, 1994, pp. 47-51.
43. CAMINHA, I. M.V. *Estudo da Corrosão em Temperatura Elevada de um Aço Revestido com Alumínio por Aspersão Térmica*. Tese de Doutorado – PUC-Rio / Programa de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico, Rio de Janeiro/RJ, Maio de 2000, 161p.
44. A.J.BARD, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker Inc., Vol. II (1985) 53-123.
45. KING, F. et. Al., 2006, Effect of Transitions in the Water Table and Soil Moisture Content on the Cathodic Protection of Buried Pipelines”, in: IPC – International Pipeline Conference 2006, Paper nº. 10171, Calgary, Canada.
46. POURBAIX, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
47. POLAN, N. W. Corrosion of Copper and Copper Alloys. In: *Metals Handbook*, v. 13: Corrosion, 9 ed., American Society for Metals, 1987.
48. GENTIL, V. *Corrosão*. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 2003.
49. SRIVASTAVA, A.; BALASUBRAMANIAM, R. Microstructural Characterization of Copper Corrosion in Aqueous and Soil Environments, *Materials Characterization*, 55, p. 127-135, 2005.

50. DUTRA, A. C., NUNES, L. P. *Proteção catódica: técnica de combate à corrosão*. Rio de Janeiro: Técnica Ltda, 1991. 207p.
51. EDSON S. D.; JOSÉ M.S., LUIZ A.L.; ROBERTA B.B.; JOHANNES P. F., *Identificação de correntes de interferência em torres de linha de transmissão de energia elétrica* – Intercorr 2008 – Recife-PE-BR-12 a 16 maio de 2008.
52. SERGIO, E. A. FILHO., et al, Estudo de corrosão por corrente alternada em dutos instalados em corredores com linha de transmissão elétrica. Intercorr 2008 – Recife –PE –BR -12 a 16 maio de 2008.
53. GUZZONI, G., STORACE, G. *Corrosione dei Metalli e loro Protezione*”. Milano: Ulrico Hoepli, 1964p. 134–135.
54. ESCALANTE, E. *Underground Corrosion. ASTM – STP 741*. American Society for Testing and Materials, 1981. p.1.
55. DUARTE, C. R., CANZIANI, I., BÚRIGO, D. *Um caso concreto de corrosão eletrolítica em tubulações metálicas enterradas*. In: ENCONTRO NACIONAL DE CORROSÃO E ELETROQUÍMICA, 5. *Anais* Porto Alegre: Associação Brasileira de Corrosão, 1976.p.187–207.
56. LUIZ., P.G ; IEC- Instalações e Engenharia de Corrosão, Ed. GRAPHO, 2001, 260p.
57. E.B.LUCHESE, L.O.B. FAVERO and E. LENZI. Fundamentos da Química do Solo, 2ª ed. Rio de Janeiro. Editora Freitas Bastos, 2002.
58. EMBRAPA; Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 1999.
59. GEMELLI, E. Corrosão de materiais Metálicos e sua Caracterização. 1ª ed. Rio de Janeiro. Editora LTC, 2001.
60. TOMASHOV, N. D., MIKHAILOVSKY, 1959, “Corrosivity of Soils”, in: *Corrosion*, v.15, pp. 777, Fevereiro.
61. SERRA, E. T., *Corrosão pelo solo: agentes avaliação e soluções*, In: Eletricidade Moderna, 1982.
62. PONCIANO, J. A. C., “Adequação de espessura de parede projetada em função de processos de corrosão externa e interna em gasodutos”, In: Rio Oil Gas Expo and Conference, 2004, Rio de Janeiro.
63. RODRIGUES, L. M.; DICK, L. F. P.; “Estudo da corrosividade de solos ao longo do oleoduto de OSCAN”. In: 7º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Santa Catarina, Set. 2003.
64. BRADFORD, S. A., *Practical handbook of Corrosion Control in Soil*; 6 ed., Canadá; 2002.
65. NEVEUX, M. *La Corrosion des Conduites d'Eau et de Gas – Causes et Remèdes*. Paris : Eyrolles, p. 169–172, Paris, 1968.
66. Norma – NBR 7117/81 – Medição da Resistividade do Solo pelo Método dos Quatro Pontos (WENNER). 1981. Rio de Janeiro.

67. ASTM D 2017-81(86) – Capacidade de Retenção de Água - Standard Method of Accelerated Laboratory Test of Natural Decay Resistance of Woods.
68. MARTINS, C. R. *Apostila de pedologia*. Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências – Departamento de Geografia, Rio de Janeiro, 2002. 86 p.
69. LOUREIRO, A.; BRASIL, S.; YOKOYAMA, L.; Estudo da Corrosividade de Solo por Substâncias Químicas através de Ensaio de Perda de Massa e Índice de Steinrath; Corros. Prot. Mater., vol.26, nº 4, 2007.
70. ROMANOFF, M., Underground Corrosion, National Bureau Standards Circular 579, US Government Printing Office, Washington 1957.
71. LOPES, A.S., SILVA, M.C., GUILHERME, L.R.G., Acidez do Solo e Calagem, 3ª Ed., São Paulo, ANDA, 1990, 22p. Boletim Técnico 2.
72. ROBINSON, W.C., Testing Soil For Corrosiveness, Materials performance, Houston, Texas: Intermountain Corrosion Service Inc., National Association of Corrosion Engineers Publisher, vol.32, nº 4, pp.56-58, 1993.
73. LOPEZ, E.; OSELHA, A.; MARTINO, L. Corros. Sci., v.48, nº 2, p.389, 2006.
74. BRADFORD, S., Practical Handbook of Corrosion Control in Soils, CASTI Publications, Edmonton, Canadá, 2002.
75. CANADIAN ENERGY PIPELINE ASSOCIATION (CEPA) – *Submission to the National Energy Board, Proceeding MH-2-95*, Vol. I, Issue 2, P.9, 1996.
76. VON WOLZOGEN KUHR, C.A.H., VAN DER VLUGT, L.S., De Grafiteering van Gietijzer als electrobiochemisch Process in anaerobe Gronden. Water 18, p. 147-165, 1934.
77. JEFFERSON, R.O., *Aplicação de Métodos Eletroquímicos para Avaliação da Corrosividade do Solo*. Dissertação de Mestrado / Programa de Pós-Graduação de Engenharia, UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, fevereiro de 2007, 187p.
78. TILLER, A. K. *Aspects of microbion corrosion*. Parkins, R. N., Corrosion Process, Applied Science Publishers, London, p. 120–121, 1982.
79. TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., ARPAIA, M., – “Methods of determination of Soil Corrosiveness With Respect Metallic Structures”, In: *Chimica Pura ed Applicata*, vol. III, Sezione V, nº4, pp. 43-59., 1972.
80. BAPTISTA, W., MAGALHÃES, F.C., Critérios para Avaliação da corrosividade de solos por Bactérias Redutoras Sulfato, in: XXII Conbrascorr, Agosto, 2002.
81. BUENO, A. H. S., CASTRO, B. B., PONCIANO, J. A. C. G., 2004, “Assessment of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement susceptibility of buried pipeline steels”, in: *SEM2004 – 2004 SEM annual conference & Exposition on experimental and applied mechanics*, USA.
82. BAPTISTA, W., OLIVIER, J. H., 1994, “Avaliação da Corrosividade do Solo e Sistema de Proteção Catódica na Região do Poliduto Olapa”. *Comunicação interna Petrobrás*.

83. SOUZA, B. G., OLIVIER, J. H. L., 2002, "Circunferential SCC in Pipeline Due to Land Creeping". In: *4th International Pipeline Conference*, pp.1-9, Canadá, Sep-OUT.
84. FERREIRA, C. A. M., 2004, "Estudo da corrosão pelo solo-Avaliação da corrosividade de solo do Continente Antártico e da região Sudeste do Brasil. tese de Msc, COPPE/UFRJ, Brasil.
85. STARKEY, R. L., WRIGHT, K. M. *Anaerobic corrosion of iron in soils. Amer. Gas. Assoc.*, n Y., 1945.
86. BOOTH, G.H. et al. – " Criteria of Soil Agressiveness Toward Buried Metals, I. Experimental Methods" – *British Corrosion Journal*, vol.2, May 1967, p. 104.
87. GIRARD, R. – " La Prévision de la Corrosivité des Sols" – *Corrosion – Traitements – Protection – Finition*, Vol 18, Mars 1970, p. 75.
88. SILVA, J.M., RIBAS, R.M., TERSARIOL, L.H., Determinação de cloretos em solos e classificação de sua agressividade na corrosão de materiais metálicos pelo solo, In: 8º COTEC, Salvador, 2004.
89. SILVA, J.M; BRASIL S.L.D.C. Critério de avaliação da corrosividade de solos baseado na Sobretensão de hidrogênio. *Corrosão e Proteção de Materiais*. Lisboa. Portugal (2009).
90. STRATFULL, R.F. A New Test for Estimating Soil Corrosivity Based on Investigation of Metal Highway Culverts, *Corrosion*, vol.17, October, 1961, p. 493.
91. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, Method for Estimating the Service Life of Steel Culverts, California Test 643, November 1999.
92. WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: EDUSP, 2003 p.14-16.
93. STERN, M., GEARY, A.L., "Electrochemical Polarization Nº. 1 - Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", *Journal, Electrochemical Society*, vol. 104, n.1, pp 56-63, Janeiro 1957.
94. D-2776/79 – Corrosivity os water in absence of heat-transfer (electrical methods).
95. NACE STD RP0189 – Standard recommended practice on-line monitoring of cooling waters.
96. VETTER K.J. – *Electrochemical Kinetics – Theoretical and Experimental Aspects* – Academic Press Inc. New York (1967).
97. BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. – *Eletrochemical Methods – Fundamentals and Applications* – John Wiley & Sons Inc: (1980).
98. KELLY E.J. – The Active Iron Electrode – *J. of the Electrochemical society*. nº 112 (1965), p. 124-131.
99. NOBE K. – *Corrosion Kinetics Studies by Polarization Methods* – *Proceedings Houston - NACE* (1969)55-62.
100. MAREK, M.I. – *Fundamentals of Corrosion – Introduction* – ASM HANDBOOK – 4ª impressão: Corrosion, volume 13(1992).

101. GLASS, G.K. The 100-mV Potential Decay Cathodic Protection Criterion. Corrosion. Marc., p. 286-289, 1999.
102. SILVA J.M.; Formação e Redução eletroquímica de óxidos sobre ferro em solução de bicarbonato de sódio 0,75 M. Tese de doutorado (1994) 148p.
103. WOLYNEC, S. & ESCALANTE, E. Determination of "True" Polarization Curves for Corrosion Rate Measurements of Steel in NaCl Stagnant Solutions". Corrosion, 36(7):327-334, jul. 1980.
104. SÉRGIO, E.A.FILHO, et. al. Estudo das Variações de pH nos Ensaios de corrosão, INTERCORR2008_105, Recife, PE.
105. SILVA J.M.; Formação e Redução eletroquímica de óxidos sobre ferro em solução de bicarbonato de sódio 0,75 M. Tese de doutorado (1994) 148p.
106. CONTEC - Comissão de Normas Técnica- Petrobrás. Nº 2568. Seleção e Aplicação (por aspersão térmica) do Alumínio, Zinco e suas ligas, 34p. Jan 1995.
107. PAWLOWSKI, L.; The science and engineering of thermal spray coating. England. John Wiley & Sons Ltd., 1995. p.203.
108. Norma ASTM E384, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.
109. LEPSCH, I.F. Superfícies geomorfológicas e depósitos superficiais neoceno-zóicos em Echaporã, SP. Boletim Paulista de Geografia, SP, v.53, p.5-34, 1997.
110. Norma - NBR 6457/86 - Amostras de Solo - Preparação para Ensaio de Compactação e Ensaio de Caracterização, Rio de Janeiro, 1986.
111. Norma GCOI/SCM/95 – Setor Elétrico Brasileiro.
112. FONTANA, M. G. Corrosion Engineering, 3rd Edition, McGraw-Hill, NY, EUA, 1986.
113. TAIT, W. S. An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists. PairODocs Publications, Racine, Wisconsin, USA, 1994, 138p.
114. STURGEON, A. J. Microstructure Characteristics and Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed Metallic Coatings. Proceed. of the International Thermal Spray Conference, Singapore, 28-30 May 2001, pp. 1149-1155.
115. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete; C876-87. Annual Book of ASTM Standard, v.04.02, sec.4, p.429-433, 1990.
116. VAN DAVEER, J.R. Techniques for evaluating reinforced concrete bridge decks. Journal of the American Concrete Institute, v.72, n.º 12, p. 697-704, Dec. 1975.
117. PULLAR STRECKER, P. Corrosion damaged concrete: assessment and repair. London, Butterworths, 1987.

118. VREIJLING, M. P. W. Electrochemical Characterisation of Metallic Thermally Sprayed Coatings. Ph.D.-Thesis, TNO Institute of Industrial Technology, Netherlands, 1998, 141p.
119. CAVALCANTI, E. H. S., BONELLI, R. S., FERREIRA, C. A., JAMBO, C. H. M., KIRSTEN, A., BUSCHINELLI, A. J. A. Avaliação frente à Corrosão de Revestimentos de Alumínio aplicados por Aspersão Térmica através de Ensaio Eletroquímico. Anais do 14º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro, SP, 3 a 6 de dezembro de 2000.
120. ASTM G -51 -77/1984 - “Standard test method for measuring pH of soil for use corrosion testing”.
121. NBS. Underground Corrosion, Cathodic Protection, and Required Field Measurements. Publication 991, Washington DC, 1962.
122. Laboratory Manual for the Examination of Water Waste Water and Soil, 1988.
123. Procedimento CEPEL para preparação do extrato aquoso, Laboratório de Química Analítica, Área de Materiais e Mecânica.
124. ASTM D 512 – Standard Method for Chlorine Ion in Water, ASTM.
125. ASTM D 516 – Standard Method for Sulfate Ion in Water, ASTM.
126. COSTANZO., F.E. and MCVEY., R.E., Development of the Redox Probe Field Technique – Corrosion, Vol. 14, nº6, 1958.
127. FILHO, S.E.A.; PANOSSIAN, Z.; NAGAYASSU, V.Y.; ALMEIDA, N.L.; LAURINO, E.W.; PIMENTA, G.S. Estudo das variações de pH nos ensaios de corrosão. INTERCORR 2008. Recife. PE. Maio. (2008).
128. NEWBERY, A.P., GRANT, P.S., Oxidation during electric arc spray forming of steel, Journal of Materials Processing Technology, v. 178, nº 1-2, p. 259-269, set. 2006.
129. HOILE, S., RAYMENTA, T., GRANT P.S.A.D. ROCHE, Oxide formation in the Sprayform Tool Process, Materials Science and Engineering A, v. 383, nº 1, p. 50-57, out. 2004.
130. WARING, J.L.; ROTH, R.S. and PARKER, H.S.; Journal of Research of the National Bureau of Standards. A Physics and Chemistry. Section 77, 1973, 705.
131. TAMURA, S.J. – Journal of materials. Science nº7, 1972, 298.
132. MATSUI, T. and NAITO, K., Journal Nuclear Materials. 1981. Vol.102, nº 2, pp.227-234.
133. ABEDINI, A., POURMOUSA, A., CHANDRA, S., MOSTAGHIMI, J., Effect of substrate temperature on the properties of coating deposited by wire arc spraying, Surface & Coating Technology, v. 201, nº6, p.3350 -3358, dez. 2006.
134. GEDZEVICIUS, I., VALIULIS A.V., Analysis of wire arc spraying process variables on coating properties, Journal of Materials Processing Technology, v. 175, nº 1-3, p.206-211, jun 2006.

135. PUKASIEWICZ, A.G.M., CAPRE, A.R., CHANDELIER, J.G., PAREDES, R.S.C., Caracterização de revestimentos resistentes à cavitação depositados por aspersão térmica, Anais do XXXI CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem, de 08 a 10 de Novembro de 2005, São Paulo – SP.
136. DESHPANDE, S., SAMPATH, S., ZHANG, H., Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings – Case study for Ni-Al, Surface & Coating Technology, v.200, nº 18-19, p.5395-5406, mai. 2006.
137. VILLANI, M. P., Dano Cavitacional em Revestimentos Depositados por Aspersão Térmica a Chama. Tese de Doutorado – Depto. de Engenharia de Fabricação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996, 160p.
138. BRITTON, C.R., Flame Spraying With Aluminium and Aluminium Alloys. Aluminium Industry. V. 7, n. 10, 3p. Dec/1988.
139. FREIRE, F., Avaliação de revestimentos por aspersão térmica para proteção contra o desgaste de ponteiros de “Risers”. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2002.
140. SILVA, J.M; TADEU, V; BRASIL S.L.D.C. Redutores de resistência de aterramento de baixa corrosividade para linhas de transmissão. 10ª COTEQ – Conferência sobre tecnologia de equipamentos. Salvador. Bahia. Maio (2009).
141. BOCKRIS, J.O`M. and REDDY, A.K.N. – Eletroquímica Moderna – Vol. nº 1 – Ed. Reverté S.A – Barcelona – Espanha – 1978.

APÊNDICE I - DETERMINAÇÃO DA UMIDADE PARA O SOLO SECO E SEUS INCREMENTOS DE ÁGUA

1.1 – Solo de Castro

UMIDADE				
Número	seco	50 ml H ₂ O	100ml H ₂ O	150ml H ₂ O
Cap+S+A	16,94	17,51	20,22	21,42
Cap+Solo	16,46	16,47	18,4	18,99
Cápsula	10,91	9,11	9,89	10,57
Água	0,48	1,04	1,82	2,43
Solo Seco	5,55	7,36	8,51	8,42
Umidade	8,6486	14,13	21,387	28,86

1.2– Solo de Cafezal do Sul

UMIDADE							
Número	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O	250 ml H ₂ O	300 ml H ₂ O
Cap+S+A	20,90	21,98	16,40	19,42	20,82	19,06	17,64
Cap+Solo	20,22	20,53	15,55	17,44	17,98	16,8	15,27
Cápsula	10,79	10,55	11,48	10,77	10,11	11,58	11,19
Água	0,68	1,45	0,85	1,98	2,84	2,26	2,37
Solo Seco	9,43	9,98	4,07	6,67	7,87	5,22	4,08
Umidade	7	14	21	30	36	43	58

1.3 – Solo de São Matheus do sul

UMIDADE					
Número	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O
Cap+S+A	16,58	18,91	19,42	18,78	23,03
Cap+Solo	16,13	17,94	18,20	16,93	19,77
Cápsula	11,47	11,50	12,54	10,35	11,35
Água	0,45	0,97	1,22	1,85	3,26
Solo Seco	4,66	6,44	5,66	6,58	8,42
Umidade	10	15	21	28	38

1.4 – Solo de Dona Francisca

UMIDADE					
Número	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O
Cap+S+A	14,40	21,01	17,19	22,25	21,44
Cap+Solo	14,20	19,87	16,24	20,17	18,27
Cápsula	10,63	10,52	11,19	11,76	11,19
Água	0,2	1,14	0,95	2,08	3,17
Solo Seco	3,57	9,35	5,05	8,41	7,08
Umidade	6	12	19	25	44

1.5 – Solo de Curitiba

UMIDADE							
Número	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O	250 ml H ₂ O	300 ml H ₂ O
Cap+S+A	10,92	13,48	13,12	14,74	14,56	19,51	17,64
Cap+Solo	10,82	13,14	12,57	13,69	13,76	17,01	15,58
Cápsula	9,17	10,64	9,82	9,89	11,49	10,91	10,76
Água	0,1	0,34	0,55	1,05	0,8	2,5	2,06
Solo Seco	1,65	2,5	2,75	3,8	2,27	6,1	4,82
Umidade	6	13	20	27	35	41	42

1.6 – Solo de Quarto Centenário

UMIDADE					
Número	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O
Cap+S+A	17,13	22,03	23,03	18,67	18,67
Cap+Solo	16,77	20,70	21,09	17,02	16,35
Cápsula	11,59	11,52	12,08	11,06	10,53
Água	0,36	1,33	1,94	1,65	2,32
Solo Seco	5,18	9,18	9,01	5,96	5,82
Umidade	7	14	21	27	39

APÊNDICE II

1 - VALORES DE CORRENTE OBTIDOS PARA CADA POTENCIAL APLICADO NAS RESPECTIVAS CONDIÇÕES DO SOLO

2.1.1 - Solo de Castro

Potencial aplicado em (mV)	Valores de corrente obtida (mA) para cada potencial aplicado(mV) nas respectivas condições do solo			
	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O
10000	0,148	0,850	6,630	7,440
20000	0,321	1,550	11,980	13,480
30000	0,442	2,230	17,780	19,500
40000	0,599	3,040	22,700	25,400
50000	0,759	3,850	28,400	32,400
60000	0,881	4,770	34,000	38,900
70000	1,650	5,750	39,900	46,200
80000	1,860	6,570	46,600	52,600

2.1.2 - Solo de Cafezal do Sul

Potencial aplicado em (mV)	Valores de corrente obtida (Ma) para cada potencial aplicado(mV) nas respectivas condições do solo						
	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O	250 ml H ₂ O	300 ml H ₂ O
10000	0,002	0,014	0,145	0,608	3,62	4,14	5,38
20000	0,006	0,027	0,290	1,164	7,58	8,30	11,21
30000	0,010	0,039	0,400	1,778	11,70	13,00	16,2
40000	0,013	0,055	0,590	3,66	15,90	16,66	21,5
50000	0,018	0,071	0,742	4,71	20,0	21,5	27,9
60000	0,022	0,090	0,911	5,85	24,9	26,2	33,0
70000	0,026	0,106	1,063	6,71	29,0	31,2	38,0
80000	0,030	0,124	1,252	7,71	33,8	35,4	43,9
90000	0,034	0,137	1,353	8,54	37,0	39,6	49,2

2.1.3 -Solo de São Matheus do Sul

Potencial aplicado em (mV)	Valores de corrente obtida (mA) para cada potencial aplicado(mV) nas respectivas condições do solo				
	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O
10000	0,141	0,632	3,8	14,17	152
20000	0,181	1,047	6,88	26,6	305
30000	0,229	1,603	10,07	40,8	480
40000	0,275	3,2	13,05	53,6	-
50000	0,320	4,19	16,07	69,2	-
60000	0,377	5,09	19,02	83,5	-
70000	0,426	5,92	23,5	98,1	-
80000	0,475	6,75	27,2	113,1	-
90000	0,503	7,33	30,8	124,7	-

2.1.4 - Solo de Dona Francisca

Potencial aplicado em (mV)	Valores de corrente obtida (mA) para cada potencial aplicado(mV) nas respectivas condições do solo				
	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O
10000	0,205	0,765	2,72	49,8	56,8
20000	0,339	1,412	6,21	101,5	104,7
30000	0,520	3,45	8,91	153,4	163,7
40000	0,659	4,47	11,66	209	218
50000	0,824	5,66	14,93	259	279
60000	0,958	6,85	17,94	325	333
70000	1,115	8,02	21,4	384	397
80000	1,253	9,28	24,8	444	462
90000	1,331	10,15	27,4	502	520

2.1.5 – Solo de Curitiba

Potencial aplicado em (mV)	Valores de corrente obtida (mA) para cada potencial aplicado(mV) nas respectivas condições do solo						
	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O	250 ml H ₂ O	300 ml H ₂ O
10000	0,017	0,136	1,655	17,04	18,4	16,7	24,3
20000	0,027	0,252	5,07	35,0	37,8	34,2	48,7
30000	0,042	0,394	7,52	51,8	56,0	49,6	74,9
40000	0,054	0,525	10,14	70,0	75,9	67,4	101,3
50000	0,068	0,642	12,73	88,8	95,5	84,4	125,3
60000	0,078	0,788	15,48	107,2	115,5	105,7	149,7
70000	0,092	0,917	18,18	127,5	136,9	120,1	179,2
80000	0,103	1,049	20,6	146,5	153,6	138,3	205
90000	0,113	1,144	22,3	163,0	172,5	151,7	228

2.1.6 - Solo de Quarto Centenário

Potencial aplicado em (mV)	Valores de corrente obtida (mA) para cada potencial aplicado(mV) nas respectivas condições do solo				
	seco	50 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O	150 ml H ₂ O	200 ml H ₂ O
10000	0,008	0,076	0,383	2,63	21,0
20000	0,022	0,145	0,818	5,49	38,9
30000	0,035	0,224	1,262	8,29	57,9
40000	0,048	0,304	1,712	10,97	80,1
50000	0,063	0,394	3,50	14,27	106,0
60000	0,078	0,472	4,19	16,80	121,5
70000	0,090	0,550	4,99	20,0	144,0
80000	0,104	0,620	5,69	23,1	165,4
90000	0,116	0,662	6,42	25,9	189,7

2 - EQUAÇÕES DAS RETAS QUE REPRESENTAM A RESISTÊNCIA DO SOLO EM FUNÇÃO DA CORRENTE PELO POTENCIAL APLICADO.

2.2.1 – Solo de Castro

Situação do Solo	Equação da reta
Seco	$Y=14518,53 + 36164,57 X$
50 ml H ₂ O	$Y= 1879,2 + 12060,34 X$
100 ml H ₂ O	$Y= -55,26 + 1721,5 X$
150 ml H ₂ O	$Y= 49,34 + 1519,18 X$

2.2.2 – Solo de Cafezal do Sul

Situação do Solo	Equação da reta
Seco	$Y= 5503,44 + 2487390 X$
50 ml H ₂ O	$Y= 3715,24 + 628299,89 X$
100 ml H ₂ O	$Y= 2094,21 + 63912,25 X$
150 ml H ₂ O	$Y= 7644,27 + 9359,23 X$
200 ml H ₂ O	$Y= 2214,49 + 2343,70 X$
250 ml H ₂ O	$Y= 1473,92 + 2228,24 X$
300 ml H ₂ O	$Y= 29,26 + 1826,04 X$

2.2.3 – Solo de São Matheus do Sul

Situação do Solo	Equação da reta
Seco	$Y= - 18885,3 + 211810 X$
50 ml H ₂ O	$Y= 6752,12 + 10883,92 X$
100 ml H ₂ O	$Y= 500,44 + 2962,27 X$
150 ml H ₂ O	$Y= 885,66 + 708,64 X$
200 ml H ₂ O	$Y= 983,80 + 60,88 X$

2.2.4 – Solo de Dona Francisca

Situação do Solo	Equação da reta
Seco	$Y = -4762,69 + 68415,35 X$
50 ml H ₂ O	$Y = 4318,10 + 8213,38 X$
100 ml H ₂ O	$Y = 1247,04 + 3227,01 X$
150 ml H ₂ O	$Y = 2644,47 + 175,56 X$
200 ml H ₂ O	$Y = 1867,06 + 170,94 X$

2.2.5 – Solo de Curitiba

Situação do Solo	Equação da reta
Seco	$Y = -3710,75 + 813799,20 X$
50 ml H ₂ O	$Y = -363,47 + 77522,02 X$
100 ml H ₂ O	$Y = 1507,50 + 3839,30 X$
150 ml H ₂ O	$Y = 1428,91 + 541,79 X$
200 ml H ₂ O	$Y = 692,01 + 514,76 X$
250 ml H ₂ O	$Y = 421,66 + 580,92 X$
300 ml H ₂ O	$Y = 844,51 + 389,30 X$

2.2.6 – Solo de Quarto Centenário

Situação do Solo	Equação da reta
Seco	$Y = 4058,67 + 733106,29 X$
50 ml H ₂ O	$Y = 118,99 + 130237,60 X$
100 ml H ₂ O	$Y = 11224,64 + 12048,27 X$
150 ml H ₂ O	$Y = 1513,86 + 3423,89 X$
200 ml H ₂ O	$Y = 1462,98 + 472,51 X$

3 - VALORES E CURVAS DA RESISTIVIDADE DOS SOLOS EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE VARIAÇÃO DE UMIDADE.

2.3.1 – Solo de Castro

Umidade (%)	Resistividade (ohm.m) = (resistência * 0,235294)	Resistência (ohm)
8,65	8509,17	36164,00
14,13	2837,88	12061,00
21,39	404,94	1721,00
28,86	357,41	1519,00

Valor da umidade de saturação do solo (%)	Resistividade (ohm.m)
28	350

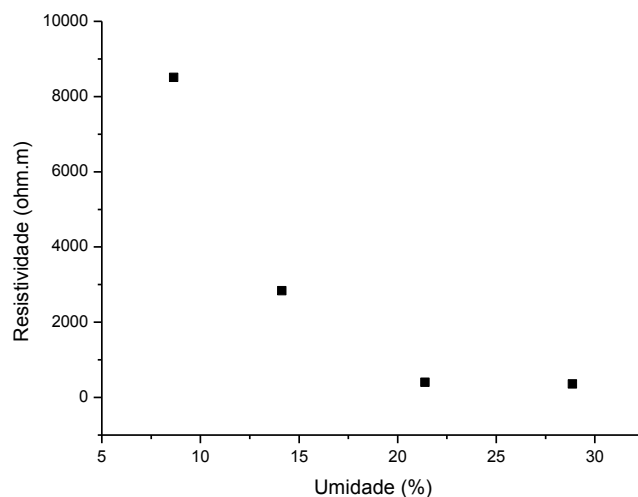


Figura 1 - Curva da resistividade dos solos em função da porcentagem de variação de umidade do solo Castro.

2.3.2 – Solo de Cafezal do Sul

Umidade (%)	Resistividade (ohm.m) = (resistência * 0,235294)	Resistência (ohm)
7,21	585267,94	2487390,00
14,53	147835,19	628299,89
20,88	15038,17	63912,25
29,69	2202,17	9359,23
36,09	574,99	2443,70
43,30	524,29	2228,24
58,09	429,66	1826,04

Valor da umidade de saturação do solo (%)	Resistividade (ohm.m)
58	430

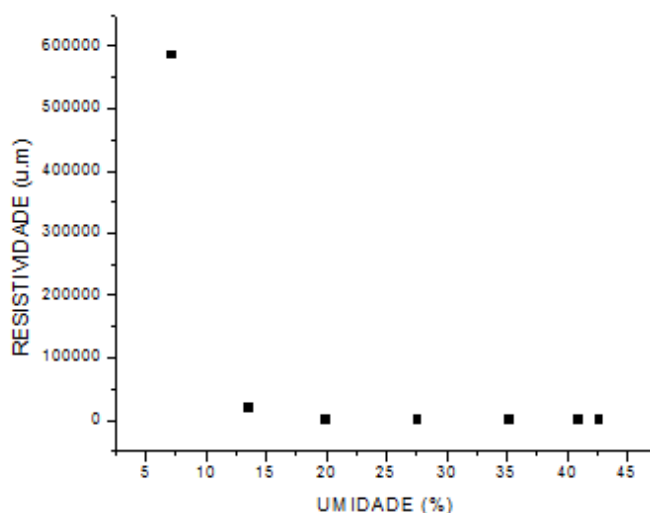


Figura 2 - Curva da resistividade dos solos em função da porcentagem de variação de umidade do solo Cafezal do Sul.

2.3.3 – Solo de São Matheus do Sul

Umidade (%)	Resistividade (ohm.m) = (resistência * 0,235294)	Resistência (ohm)
9,66	49837,59	211809,85
15,06	2560,92	10883,92
21,55	697,00	2962,27
28,12	166,74	708,64
38,72	14,32	60,88

Valor da umidade de saturação do solo (%)	Resistividade (ohm.m)
38	14

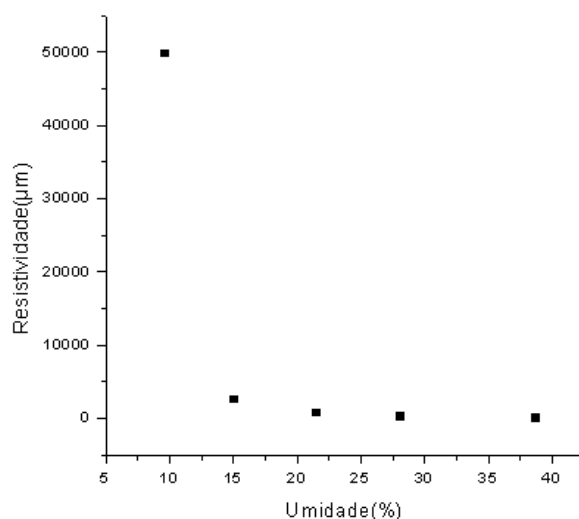


Figura 3 - Curva da resistividade dos solos em função da porcentagem de variação de umidade do solo São Matheus do Sul.

2.3.4 – Solo de Dona Francisca

Umidade (%)	Resistividade (ohm.m) = (resistência * 0,235294)	Resistência (ohm)
5,60	16097,72	68415,35
12,19	1932,56	8213,38
18,81	759,30	3227,01
24,73	41,31	175,56
44,77	40,22	170,94

Valor da umidade de saturação do solo (%)	Resistividade (ohm.m)
44	40

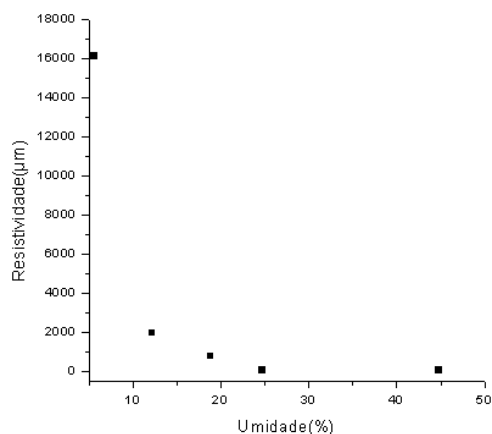


Figura 4 - Curva da resistividade dos solos em função da porcentagem de variação de umidade do solo Dona Francisca.

2.3.5 – Solo de Curitiba

Umidade (%)	Resistividade (ohm.m) = (resistência * 0,235294)	Resistência (ohm)
6,06	191482,07	813799,20
13,60	18240,47	77522,02
20,00	903,36	3839,30
27,63	127,48	541,79
35,24	121,12	514,76
40,98	136,69	580,92
42,74	91,60	389,30

Valor da umidade de saturação do solo (%)	Resistividade (ohm.m)
42	90

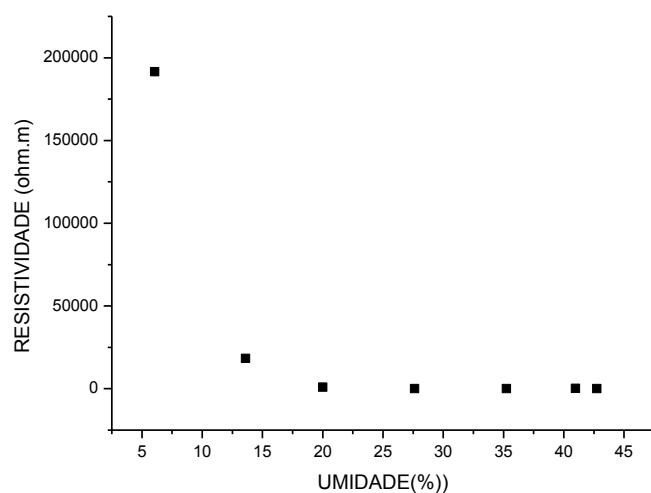


Figura 5 - Curva da resistividade dos solos em função da porcentagem de variação de umidade do solo Curitiba.

2.3.6 – Solo de Quarto Centenário

Umidade (%)	Resistividade (ohm.m) = (resistência * 0,235294)	Resistência (ohm)
6,95	172495,51	733106,29
14,49	30644,13	130237,60
21,53	2834,89	12048,27
27,68	805,62	3423,89
39,86	111,18	472,51

Valor da umidade de saturação do solo (%)	Resistividade (ohm.m)
39	110

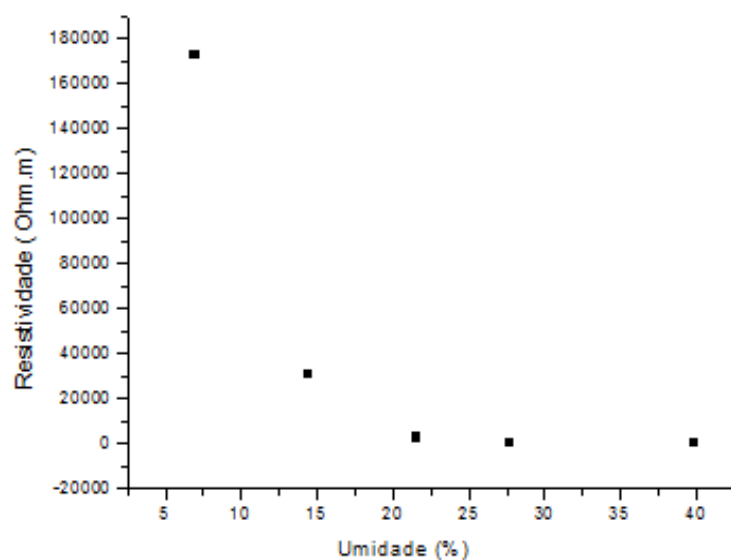


Figura 6 - Curva da resistividade dos solos em função da porcentagem de variação de umidade do solo Quarto Centenário.

APÊNDICE III - ENSAIO FÍSICO DE CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA.

3.1 - Solo de Castro

RETENÇÃO DE ÁGUA			
Amostra	1	2	3
Cap+S+A	16,45	15,00	20,47
Cap+Solo	15,06	13,88	18,43
Cápsula	10,61	10,19	11,65
Água	1,39	1,12	2,04
Solo seco	4,45	3,69	6,78
Umidade (%)	31,236	30,352	30,088
Capacidade de Retenção do Solo	31		

3.2- Solo de Cafezal do Sul

RETENÇÃO DE ÁGUA		
Amostra	1	2
Cap+S+A	12,94	15,06
Cap+Solo	12,70	14,57
Cápsula	11,27	11,66
Água	0,24	0,49
Solo seco	1,43	2,91
Umidade (%)	16,78	16,83
Capacidade de Retenção do solo	17	

3.3 - Solo de São Matheus do Sul

RETENÇÃO DE ÁGUA			
Amostra	1	2	3
Cap+S+A	15,56	14,53	14,22
Cap+Solo	14,17	13,33	13,00
Cápsula	10,98	10,60	10,10
Água	1,39	1,2	1,22
Solo seco	3,19	2,73	2,9
Umidade (%)	43,57	43,95	42,07
Capacidade de Retenção do solo	44		

3.4- Solo de Dona Francisca

RETENÇÃO DE ÁGUA			
Amostra	1	2	3
Cap+S+A	12,99	13,00	13,91
Cap+Solo	12,50	12,33	13,27
Cápsula	11,05	9,73	10,67
Água	0,49	0,67	0,64
Solo seco	1,45	2,6	2,6
Umidade (%)	33,79	25,77	24,61
Capacidade de Retenção do solo	30		

3.5 - Solo de Curitiba

RETENÇÃO DE ÁGUA			
Amostra	1	2	3
Cap+S+A	15,03	13,22	17,97
Cap+Solo	14,03	12,67	16,29
Cápsula	10,98	10,93	11,13
Água	1,0	0,55	1,68
Solo seco	3,05	1,74	5,16
Umidade (%)	32,79	31,61	32,56
Capacidade de Retenção do solo	32		

3.6 - Solo de Quarto Centenário

RETENÇÃO DE ÁGUA			
Amostra	1	2	3
Cap+S+A	12,67	14	14,98
Cap+Solo	12,02	13,62	14,17
Cápsula	9,19	12,07	11,06
Água	0,65	0,38	0,81
Solo seco	2,83	1,55	3,11
Umidade (%)	22,97	24,52	26,04
Capacidade de Retenção do solo	24		

APÊNDICE IV - CÁLCULO DO POTENCIAL REDOX.

4.1 - Solo de Castro

$$E_{\text{Redox}}^{\text{Medido}} = 80\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + E_{\text{Redox}}^{\text{Cu/Cu}^{+2}, \text{H}_2/\text{H}^+}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + 320\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 80 + 320$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 400\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, \text{pH}7} = E_{\text{Redox}}^{E_H} + 60.(\text{pH}_{\text{medido}} - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, \text{pH}7} = 400 + 60.(5,85 - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, \text{pH}7} = 331\text{mV}$$

4.2 - Solo de Cafezal do Sul

$$E_{\text{Redox}}^{\text{Medido}} = 128\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + E_{\text{Redox}}^{\text{H}_2/\text{H}^+, \text{Cu/Cu}^{+2}}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + 320\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 128 + 320$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 448\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, \text{pH}7} = E_{\text{Redox}}^{E_H} + 60.(\text{pH}_{\text{medido}} - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, \text{pH}7} = 448 + 60.(6,9 - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, \text{pH}7} = 442\text{mV}$$

4.3 - Solo de São Matheus do Sul

$$E_{\text{Redox}}^{\text{Medido}} = 43\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + E_{\text{Redox}}^{\text{H}_2/\text{H}^+, \text{Cu/Cu}^{+2}}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + 320\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 43 + 320$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 363\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, \text{pH}7} = E_{\text{Redox}}^{E_H} + 60.(\text{pH}_{\text{medido}} - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, \text{pH}7} = 363 + 60.(4,18 - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, \text{pH}7} = 193,8\text{mV}$$

4.4 - Solo de Dona Francisca

$$E_{\text{Redox}}^{\text{Medido}} = 19\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + E_{\text{Redox}}^{H_2/H^+, Cu/Cu^{+2}}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + 320\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 19 + 320$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 339\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, pH7} = E_{\text{Redox}}^{E_H} + 60.(\text{pH}_{\text{medido}} - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, pH7} = 339 + 60.(5,73 - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, pH7} = 262,8\text{mV}$$

4.5 - Solo de Curitiba

$$E_{\text{Redox}}^{\text{Medido}} = 37\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + E_{\text{Redox}}^{H_2/H^+, Cu/Cu^{+2}}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + 320\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 37 + 320$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 357\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, pH7} = E_{\text{Redox}}^{E_H} + 60.(\text{pH}_{\text{medido}} - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, pH7} = 357 + 60.(5,43 - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, pH7} = 262,8\text{mV}$$

4.6 - Solo de Quarto Centenário

$$E_{\text{Redox}}^{\text{Medido}} = 11\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + E_{\text{Redox}}^{H_2/H^+, Cu/Cu^{+2}}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = E_{\text{redox}}^{\text{Medido}} + 320\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 11 + 320$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H} = 331\text{mV}$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, pH7} = E_{\text{Redox}}^{E_H} + 60.(\text{pH}_{\text{medido}} - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, pH7} = 331 + 60.(5,87 - 7)$$

$$E_{\text{Redox}}^{E_H, pH7} = 263,2\text{mV}$$

APÊNDICE V - DETERMINAÇÃO DOS CLORETOS.

Pipeta-se alíquota de 25ml, do extrato aquoso, através de uma pipeta volumétrica e adiciona-se em um érlen de 125ml. Acrescenta-se 5 gotas do indicador cromato de potássio (a solução fica verde claro) no érlen e agita-se com bastão de vidro. Titula-se com uma solução padrão de nitrato de prata 0,0082N, através de uma bureta de 10ml com escala de 0,02ml em 0,02ml. O ponto de viragem pode ser verificado pelo aparecimento de uma turvação de coloração laranja. A preparação do cromato de potássio (K_2CrO_4) é feita colocando 5g do sal em 50ml de água destilada.

O cálculo da concentração de cloretos é feito pela seguinte expressão:

5.1 - Solo de Castro

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,0082 \times 0,82}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 0,27 \text{ mEq / l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,27 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,027 \text{ mEq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = 35,5 \times 10 \times 0,027 = 10^* \text{ ppm} = \frac{10}{2,5} = 4,0 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

5.2 - Solo de Cafezal do Sul

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,0082 \times 0,4}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 0,13 \text{ mEq / l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,13 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,013 \text{ mEq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = 35,5 \times 10 \times 0,013 = 5^* \text{ ppm} = \frac{5}{2,5} = 2 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

5.3 - Solo de São Matheus do Sul

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,0082 \times 3,75}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 1,23 \text{ mEq / l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{1,23 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,123 \text{ mEq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = 35,5 \times 10 \times 0,123 = 40^* \text{ ppm} = \frac{40}{2,5} = 16 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

5.4 - Solo de Dona Francisca

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,0082 \times 0,25}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 0,082 \text{ meq / l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,082 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,0082 \text{ mEq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = 35,5 \times 10 \times 0,0082 = 3^* \text{ ppm} = \frac{3}{2,5} = 1,2 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

5.5 - Solo de Curitiba

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,0082 \times 0,5}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 0,16 \text{ meq / l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,16 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,016 \text{ mEq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = 35,5 \times 10 \times 0,016 = 5^* \text{ ppm} = \frac{5}{2,5} = 2 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

5.6 - Solo de Quarto Centenário

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,0082 \times 5,8}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 1,9 \text{ meq / l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{1,9 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,19 \text{ meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = 35,5 \times 10 \times 0,19 = 60^* \text{ ppm} = \frac{60}{2,5} = 24 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

APÊNDICE VI – DETERMINAÇÃO DE SULFATOS

Para a determinação de sulfato, precipita-o na forma de sulfato de bário. Para isso é necessário preparar uma mistura ácida, pipetando 20ml do extrato aquoso através de uma pipeta volumétrica e adicionando em um bécher. Acrescenta-se ao bécher, 20 ml de ácido nítrico 0,1M e 20 ml de cloreto de bário 0,04M e deixa repousando por 12 horas. A determinação do sulfato é feita pela titulação do excesso do cloreto de bário com EDTA (Etileno Diamino Tetra Acético).

A titulação do sulfato existente na forma de sulfato de cálcio é feita com a solução em pH=13 da seguinte forma:

Pipeta-se alíquota de 25ml, da mistura ácida, através de uma pipeta volumétrica e adiciona-se a um erlen de 125ml. Acrescenta-se 2 ml de hidróxido de sódio 6M no erlen e 3 gotas do indicador murexida (a solução fica vermelha, caso exista sulfato). Titula-se com uma solução padrão de EDTA 0,01M, através de uma bureta de 10ml com escala de 1ml em 1ml. O ponto de viragem pode ser verificado pela mudança da cor vermelha para a cor azul. A preparação do indicador murexida é feita colocando 0,2g do pó de murexida em 50ml de cloreto de sódio (NaCl) 1M.

O cálculo da concentração de sulfatos é feito pela seguinte expressão:

6.1 - Solo de Castro

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,01 \times 0,5}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 0,2 \text{ meq/l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,2 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,02 \text{ meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \frac{96}{2} = 48 \times 10 \times 0,02 = 10^* \text{ ppm} = \frac{10}{2,5 \times 3} = 1,3 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm}^* \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

6.2 - Solo de Cafezal do Sul

$$- < 1,0$$

6.3 - Solo de Quarto Centenário

$$- < 1,0$$

6.4 - Solo de São Matheus do Sul

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,01 \times 0,9}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 0,36 \text{ meq / l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,36 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,036 \text{ meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{VI}} = \frac{96}{2} = 48 \times 10 \times 0,036 = 15^* \text{ ppm} = \frac{15}{2,5 \times 3} = 2 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{VI}} = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

6.5 - Solo de Dona Francisca

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,01 \times 0,3}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 0,12 \text{ meq / l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,12 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,012 \text{ meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{VI}} = \frac{96}{2} = 48 \times 10 \times 0,012 = 5^* \text{ ppm} = \frac{5}{2,5 \times 3} = 0,7 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{VI}} = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

6.6 - Solo de Curitiba

$$N_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}} = N_{\text{extrato}} \cdot V_{\text{extrato}}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,01 \times 0,7}{0,025} \right)$$

$$N_{\text{extrato}} = 0,28 \text{ meq / l}$$

$$N_{\text{extrato}} = \left(\frac{0,28 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,028 \text{ meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{VI}} = \frac{96}{2} = 48 \times 10 \times 0,028 = 10^* \text{ ppm} = \frac{10}{2,5 \times 3} = 1,3 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{1} = \frac{\text{mol}}{\text{VI}} = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{1} \right)$$

APÊNDICE VII – CÁLCULO PARA ACIDEZ TOTAL

Em se desejando fazer uma análise da acidez total, deve-se fazer a extração dos íons hidrogênicos que estão ligados no solo, preparando uma mistura do solo com cloreto de potássio e após agitação adequada separar o sobrenadante por filtração ou decantação e analisar os compostos que nele se dissolveram. Em um recipiente, adiciona-se 100g de terra fina e seca, juntamente com 250ml de cloreto de potássio (KCl 1M). Agita-se durante 30 minutos em agitador mecânico, deixa-o em repouso por 12h, para que haja a decantação completa do solo.

Pipeta-se 25 ml do sobrenadante através de uma pipeta volumétrica e coloca-se em um erlemmeyer ou erlem de 125ml. Coloca-se 3 gotas do indicador fenolftaleína (1g de fenolftaleína sal em 100ml de etanol) no erlem (a solução ficará incolor) e titula-se com uma solução padrão de hidróxido de sódio 0,1N, através de uma bureta de 10ml com escala de 0,1ml em 0,1ml. O ponto de viragem pode ser verificado pelo aparecimento de uma solução vermelha.

O cálculo da acidez total é feito pela seguinte expressão:

7.1 - Solo de Castro

$$N_{padrão} \cdot V_{padrão} = N_{extrato} \cdot V_{extrato}$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,1 \times 0,2}{0,025} \right)$$

$$N_{extrato} = 0,8 meq / l$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,8 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,08 meq}{l} = \frac{mol}{Vl} = 27 \times 10 \times 0,08 = 21,6 ppm^* = \frac{21,6}{2,5} = 8,6 ppm$$

$$\frac{mEq}{l} = \frac{mol}{Vl} = ppm^* \left(\frac{mg}{kg} \right) = ppm \left(\frac{mg}{l} \right)$$

7.2 - Solo de Cafezal do Sul

$$N_{padrão} \cdot V_{padrão} = N_{extrato} \cdot V_{extrato}$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,1 \times 0,2}{0,025} \right)$$

$$N_{extrato} = 0,8 \text{ meq/l}$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,8 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,08 \text{ meq}}{l} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = 27 \times 10 \times 0,08 = 21,6 \text{ ppm}^* = \frac{21,6}{2,5} = 8,6 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{l} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm}^* \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{l} \right)$$

7.3 - Solo de São Matheus do Sul

$$N_{padrão} \cdot V_{padrão} = N_{extrato} \cdot V_{extrato}$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,1 \times 4,6}{0,025} \right)$$

$$N_{extrato} = 18,4 \text{ meq/l}$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{18,4 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{1,84 \text{ meq}}{l} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = 27 \times 10 \times 1,84 = 496,8 \text{ ppm}^* = \frac{496,8}{2,5} = 199 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{l} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm}^* \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{l} \right)$$

7.4 - Solo de Dona Francisca

$$N_{padrão} \cdot V_{padrão} = N_{extrato} \cdot V_{extrato}$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,1 \times 0,2}{0,025} \right)$$

$$N_{extrato} = 0,8 \text{ meq/l}$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,8 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,08 \text{ meq}}{l} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = 27 \times 10 \times 0,08 = 21,6 \text{ ppm}^* = \frac{21,6}{2,5} = 8,6 \text{ ppm}$$

$$\frac{\text{meq}}{l} = \frac{\text{mol}}{\text{Vl}} = \text{ppm}^* \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{l} \right)$$

7.5 - Solo de Curitiba

$$N_{padrão} V_{padrão} = N_{extrato} V_{extrato}$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,1 \times 0,8}{0,025} \right)$$

$$N_{extrato} = 3,2 meq / l$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{3,2 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,32 meq}{l} = \frac{mol}{Vl} = 27 \times 10 \times 0,32 = 86,4 ppm^* = \frac{86,4}{2,5} = 34,6 ppm$$

$$\frac{meq}{l} = \frac{mol}{Vl} = ppm^* \left(\frac{mg}{kg} \right) = ppm \left(\frac{mg}{l} \right)$$

7.6 - Solo de Quarto Centenário

$$N_{padrão} V_{padrão} = N_{extrato} V_{extrato}$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,1 \times 0,2}{0,025} \right)$$

$$N_{extrato} = 0,8 meq / l$$

$$N_{extrato} = \left(\frac{0,8 \times 250}{25} \right) \times \frac{1}{100}$$

$$\frac{0,08 meq}{l} = \frac{mol}{Vl} = 27 \times 10 \times 0,08 = 21,6 ppm^* = \frac{21,6}{2,5} = 8,6 ppm$$

$$\frac{meq}{l} = \frac{mol}{Vl} = ppm^* \left(\frac{mg}{kg} \right) = ppm \left(\frac{mg}{l} \right)$$

APÊNDICE VIII - CÁLCULO DO $E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)}$

8.1- Castro

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} = \text{pH} \times 60$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} = 5,85 \times 60$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} = 351 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 351 + 320 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = -671 \text{ mV}$$

8.2 - Cafezal do Sul

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} = \text{pH} \times 60$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} = 6,9 \times 60$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} = 414 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 414 + 320 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = -734 \text{ mV}$$

8.3 -São Matheus do Sul

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} = \text{pH} \times 60$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} = 4,18 \times 60$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} = 250,8 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 250,8 + 320 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil.}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = -571 \text{ mV}$$

8.4 -Dona Francisca

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} = \text{pH} \times 60$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} = 5,73 \times 60$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} = 343,8 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 343,8 + 320 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = -664 \text{ mV}$$

8.5 - Curitiba

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} = \text{pH} \times 60$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} = 5,43 \times 60$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} = 325,8 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 325,8 + 320 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = -646 \text{ mV}$$

8.6 - Quarto Centenário

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} = \text{pH} \times 60$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} = 5,87 \times 60$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} = 352,2 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2^+} + E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{Cu}/\text{Cu}^{+2})}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 352,2 + 320 \text{ mV}$$

$$E_{\text{Equil}}^{\text{H}_2/(\text{H}_2/\text{H}^+)} = -672 \text{ mV}$$

APÊNDICE IX

1 – Cálculo η_{H_2} para o Aço.

9.1.1 - Solo de Castro

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -692 - (-671)$$

$$\eta_{H_2} = -21$$

9.1.2 - Solo de Cafezal do Sul

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -731 - (-734)$$

$$\eta_{H_2} = 3$$

9.1.3 - Solo de São Matheus do Sul

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -722 - (-571)$$

$$\eta_{H_2} = -151$$

9.1.4 - Solo de Dona Francisca

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -717 - (-664)$$

$$\eta_{H_2} = -53$$

9.1.5 - Solo de Curitiba

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -709 - (-646)$$

$$\eta_{H_2} = -63$$

9.1.6 - Solo de Quarto Centenário

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -706 - (-672)$$

$$\eta_{H_2} = -34$$

2- CÁLCULO DO η_{H_2} para o Cobre

9.2.1 - Solo de Castro

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -217 - (-671)$$

$$\eta_{H_2} = +454$$

9.2.2 - Solo de Cafezal do Sul

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -367 - (-734)$$

$$\eta_{H_2} = 367$$

9.2.3 - Solo de São Matheus do Sul

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -557 - (-571)$$

$$\eta_{H_2} = 14$$

9.2.4 - Solo de Dona Francisca

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -413 - (-664)$$

$$\eta_{H_2} = 251$$

9.2.5 - Solo de Curitiba

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -184 - (-646)$$

$$\eta_{H_2} = 462$$

9.2.6 - Solo de Quarto Centenário

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -317 - (-672)$$

$$\eta_{H_2} = 355$$

3 - CÁLCULO DO DO η_{H_2} para o Níquel

9.3.1 - Solo de Castro

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -386 - (-671)$$

$$\eta_{H_2} = 285$$

9.3.2 - Solo de Cafezal do Sul

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -417 - (-734)$$

$$\eta_{H_2} = 317$$

9.3.3 - Solo de São Matheus do Sul

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -591 - (-571)$$

$$\eta_{H_2} = -20$$

9.3.4 - Solo de Dona Francisca

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -499 - (-664)$$

$$\eta_{H_2} = 165$$

9.3.5 - Solo de Curitiba

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -452 - (-646)$$

$$\eta_{H_2} = 194$$

9.3.6 - Solo de Quarto Centenário

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -453 - (-672)$$

$$\eta_{H_2} = 219$$

4 - CÁLCULO DO η_{H_2} para o Alumínio

9.4.1 - Solo de Castro

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -486 - (-671)$$

$$\eta_{H_2} = 185$$

9.4.2 - Solo de Cafezal do Sul

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -575 - (-734)$$

$$\eta_{H_2} = 159$$

9.4.3 - Solo de São Matheus do Sul

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -639 - (-571)$$

$$\eta_{H_2} = -68$$

9.4.4 - Solo de Dona Francisca

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -544 - (-664)$$

$$\eta_{H_2} = 120$$

9.4.5 - Solo de Curitiba

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -503 - (-646)$$

$$\eta_{H_2} = 143$$

9.4.6 - Solo de Quarto Centenário

$$\eta_{H_2} = E - E_{\text{Equil}}^{H_2/(H_2/H^{+2})}$$

$$\eta_{H_2} = -511 - (-672)$$

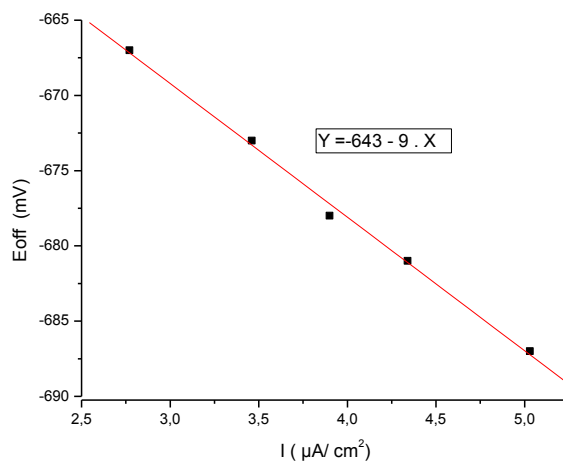
$$\eta_{H_2} = 161$$

APÊNDICE X

1 - VALORES POTENCIODINÂMICOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DO EQUIPAMENTO GALVANOSTATO LAC e CÁLCULO DO R_{PL} PARA O AÇO.

10.1.1 - Solo de Castro

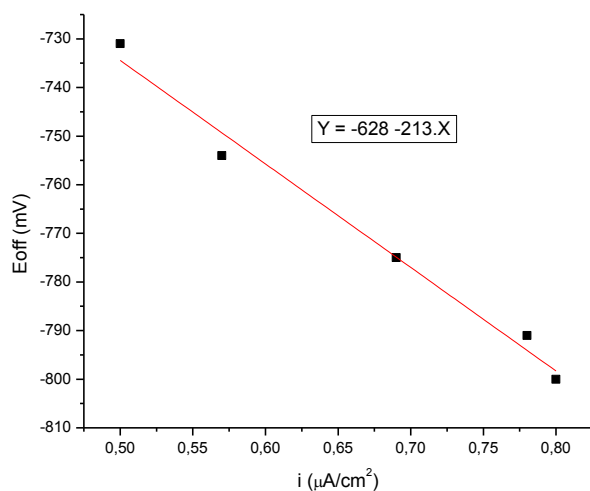
I (μA)	i ($\mu A/cm^2$)	E_{on} (mV)	E_{off} (mV)
44	2,77	-678	-667
55	3,46	-732	-673
62	3,90	-772	-678
69	4,34	-808	-681
80	5,03	-858	-687



A_{ET} (cm^2)	R_{PL}
15,9	- 9000 Ohm. cm^2

10.1.2 - Solo de Cafezal do Sul

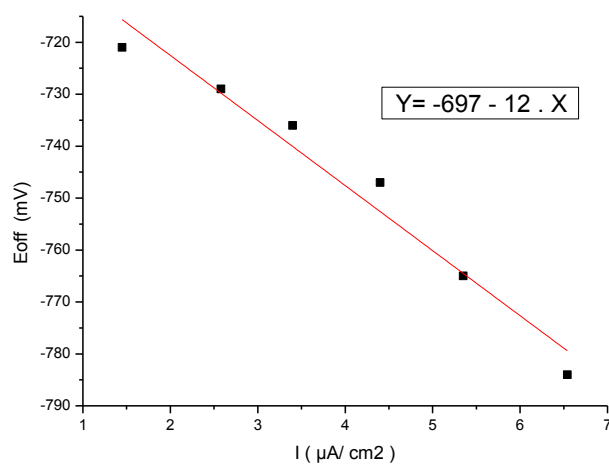
I (μA)	i ($\mu A/cm^2$)	E_{on} (mV)	E_{off} (mV)
8,0	0,50	-751	-731
9,00	0,57	-773	-754
11,0	0,69	-791	-775
12,47	0,78	-833	-791
12,73	0,80	-930	-800



A_{ET} (cm ²)	R_{PL}
15,9	-213000 Ohm.cm ²

10.1.3 - Solo de São Matheus do Sul

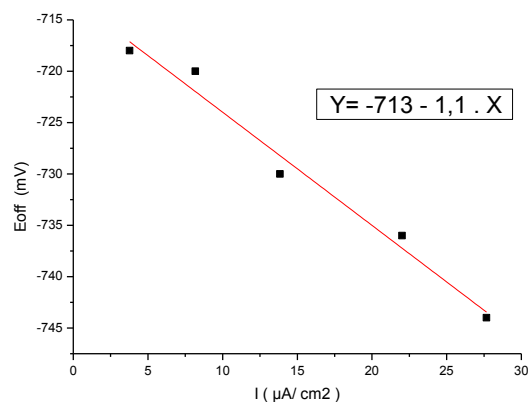
I (μA)	i ($\mu A/cm^2$)	E_{on} (mV)	E_{off} (mV)
23	1,45	-736	-721
41	2,58	-758	-729
54	3,40	-776	-736
70	4,40	-801	-747
85	5,35	-833	-765
104	6,54	-875	-784



A_{ET} (cm ²)	R_{PL}
15,9	-12000 Ohm.cm ² .

10.1.4 - Solo de Dona Francisca

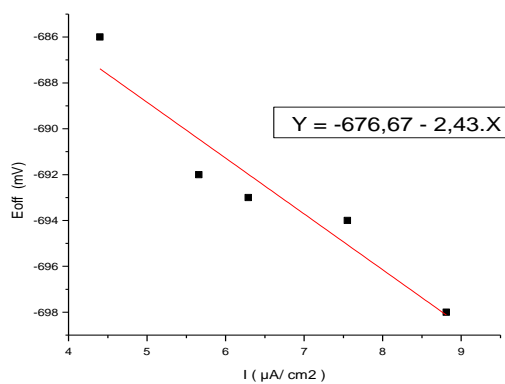
I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
60	3,77	-721	-718
130	8,18	-742	-720
220	13,84	-770	-730
350	22,01	-812	-736
440	27,67	-841	-744



A _{ET} (cm ²)	R _{PL}
15,9	-1100 Ohm.cm ²

10.1.5 - Solo de Curitiba

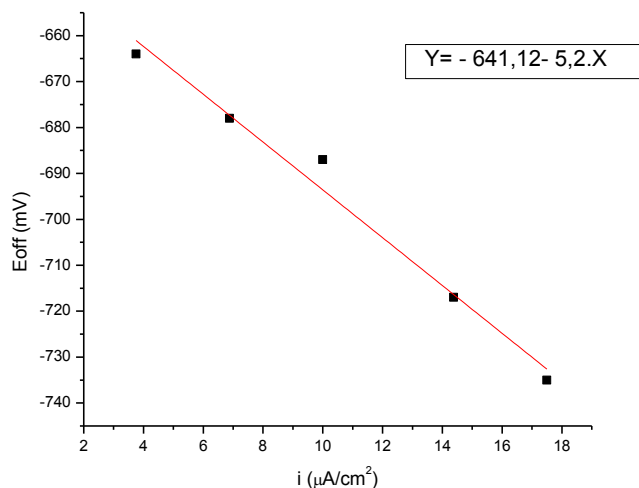
I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
70	4,40	-720	-686
90	5,66	-736	-692
100	6,29	-754	-693
120	7,55	-773	-694
140	8,81	-795	-698



A _{ET} (cm ²)	R _{PL}
15,9	- 2430 Ohm.cm ²

10.1.6 - Solo de Quarto Centenário

I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
60	3,75	-674	-664
110	6,88	-712	-678
160	10,00	-758	-687
230	14,38	-810	-717
280	17,50	-850	-735

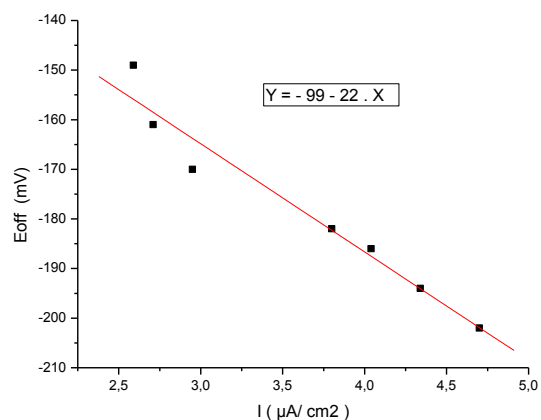


A _{ET} (cm ²)	R _{PL}
15,9	- 5200 Ohm.cm ²

2 - VALORES POTENCIODINÂMICOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DO EQUIPAMENTO GALVANOSTATO LAC e CÁLCULO DO R_{PL} PARA O COBRE

10.2.1 - Solo de Castro

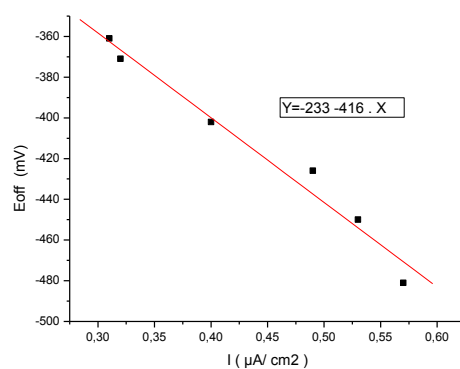
I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
43	2,59	-164	-149
45	2,71	-180	-161
49	2,95	-200	-170
63	3,80	-280	-182
67	4,04	-305	-186
72	4,34	-336	-194
78	4,70	-368	- 202



A_{ET} (cm ²)	R_{PL}
16,6	- 22000 Ohm.cm ²

10.2.2 - Solo de Cafezal do Sul

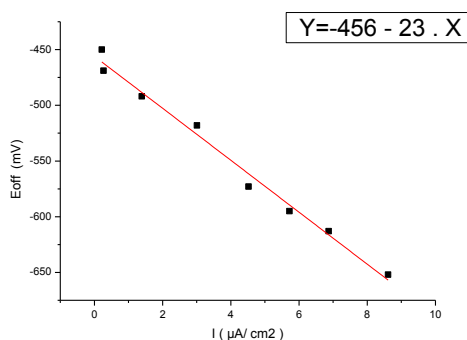
I (μA)	i ($\mu A/cm^2$)	E_{on} (mV)	E_{off} (mV)
5,2	0,31	-372	-361
5,3	0,32	-387	-371
6,7	0,40	-434	-402
8,1	0,49	-479	-426
8,8	0,53	-514	-450
9,5	0,57	-564	-481



A_{ET} (cm ²)	R_{PL}
16,6	- 416000 Ohm.cm ²

10.2.3 - Solo de São Matheus do Sul

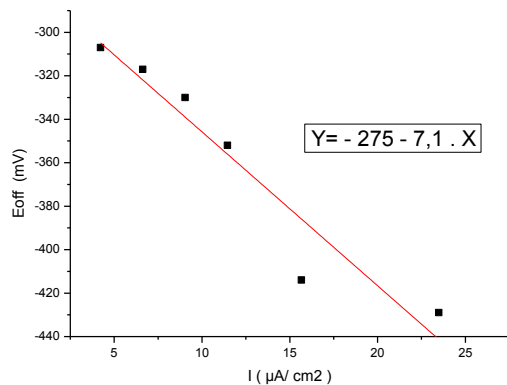
I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
3,6	0,22	-442	-450
4,5	0,27	-469	-469
23	1,39	-513	-492
50	3,01	-568	-518
75	4,52	-621	-573
95	5,72	-666	-595
114	6,87	-716	-613
143	8,61	-780	-652



A _{ET} (cm ²)	R _{PL}
16,6	-23000 Ohm.cm ² .

10.2.4 - Solo de Dona Francisca

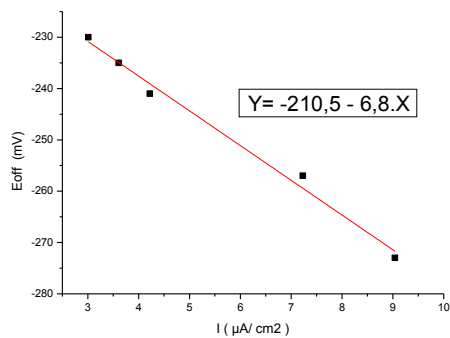
I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
70	4,22	-316	-307
110	6,63	-337	-317
150	9,04	-363	-330
190	11,45	-390	-352
260	15,66	-429	-414
390	23,49	-502	-429



A _{ET} (cm ²)	R _{PL}
16,6	-7100 Ohm.cm ²

10.2.5 - Solo de Curitiba

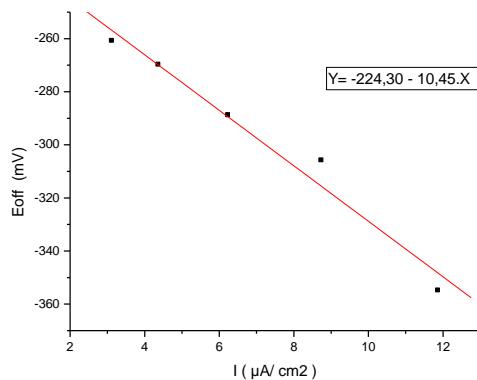
I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
50	3,01	-240	-230
60	3,61	-255	-235
70	4,22	-270	-241
120	7,23	-340	-257
150	9,04	-370	-273



A _{ET} (cm ²)	R _{PL}
16,6	- 6800 Ohm.cm ²

10.2.6 - Solo de Quarto Centenário

I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
50	3,13	-271	-261
70	4,38	-298	-270
100	6,25	-337	-289
140	8,75	-378	-306
190	11,88	-435	-355

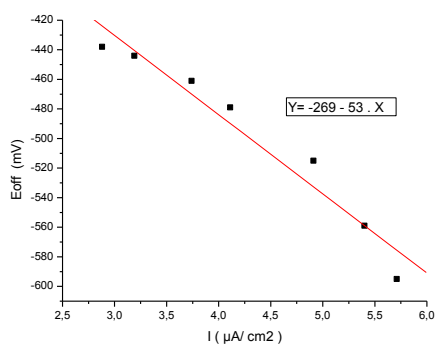


A _{ET} (cm ²)	R _p
16,6	- 10450 Ohm.cm ²

3 - VALORES POTENCIODINÂMICOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DO EQUIPAMENTO GALVANOSTATO LAC e CÁLCULO DO R_{PL} PARA O NÍQUEL

10.3.1 - Solo de Castro

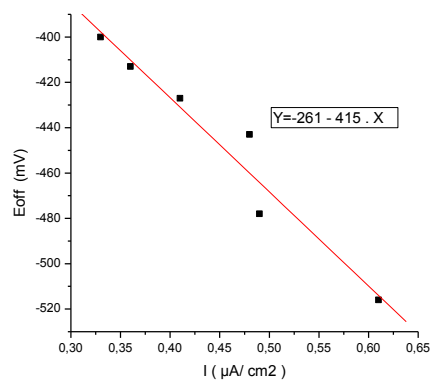
I (μA)	i ($\mu A/cm^2$)	E_{on} (mV)	E_{off} (mV)
47	2,88	-461	-438
52	3,19	-490	-444
61	3,74	-547	-461
67	4,11	-587	-479
80	4,91	-656	-515
88	5,40	-709	-559
93	5,71	-748	-595



A_{ET} (cm^2)	R_{PL}
16,3	-53000 Ohm. cm^2

10.3.2 - Solo de Cafezal do Sul

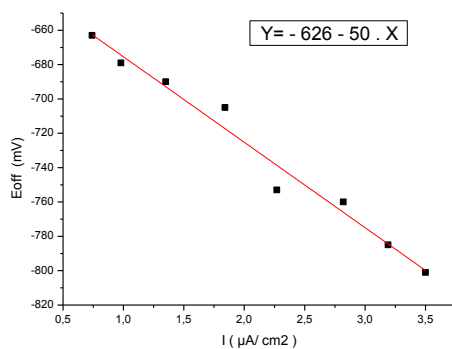
I (μA)	i ($\mu A/cm^2$)	E_{on} (mV)	E_{off} (mV)
5,4	0,33	-404	-400
5,9	0,36	-426	-413
6,7	0,41	-455	-427
7,9	0,48	-495	-443
8,0	0,49	-512	-478
10,0	0,61	-579	-516



$A_{ET} (cm^2)$	R_{PL}
16,3	-415000 Ohm.cm ²

10.3.3 - Solo de São Matheus do Sul

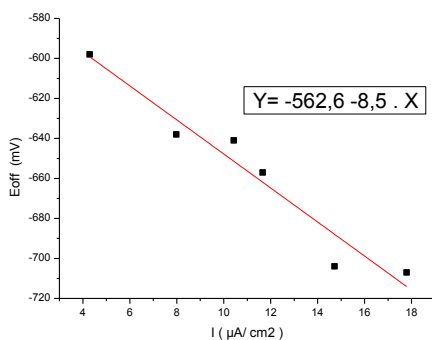
$I (\mu A)$	$i (\mu A/cm^2)$	$E_{on} (mV)$	$E_{off} (mV)$
12	0,74	-674	- 663
16	0,98	-691	- 679
22	1,35	-712	- 690
30	1,84	-746	-705
37	2,27	-786	-753
46	2,82	-827	-760
52	3,19	-857	-785
57	3,50	-884	-801



$A_{ET} (cm^2)$	R_{PL}
16,3	- 50000 Ohm.cm ² .

10.3.4 - Solo de Dona Francisca

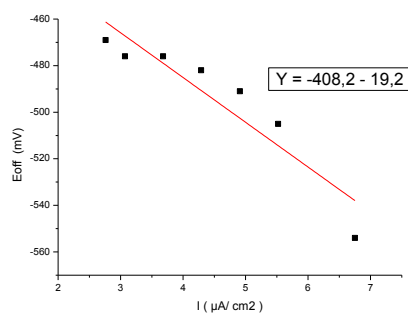
$I (\mu A)$	$i (\mu A/cm^2)$	$E_{on} (mV)$	$E_{off} (mV)$
70	4,29	-611	-598
130	7,98	-657	-638
170	10,43	-690	-641
190	11,66	-713	-657
240	14,72	-753	-704
290	17,79	-791	-707



$A_{ET} (cm^2)$	R_p
16,3	-8500 Ohm.cm ²

10.3.5 - Solo de Curitiba

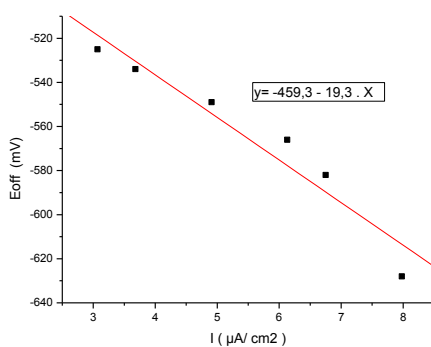
$I (\mu A)$	$i (\mu A/cm^2)$	$E_{on} (mV)$	$E_{off} (mV)$
45	2,76	-471	-469
50	3,07	-484	-476
60	3,68	-497	-476
70	4,29	-522	-482
80	4,91	-548	-491
90	5,52	-580	-505
110	6,75	-618	-554



$A_{ET} (cm^2)$	R_{PL}
16,3	-19200 Ohm.cm ²

10.3.6 - Solo de Quarto Centenário

$I (\mu A)$	$i (\mu A/cm^2)$	$E_{on} (mV)$	$E_{off} (mV)$
50	3,07	-532	-525
60	3,68	-552	-534
80	4,91	-574	-549
100	6,13	-601	-566
110	6,75	-620	-582
130	7,98	-645	-628

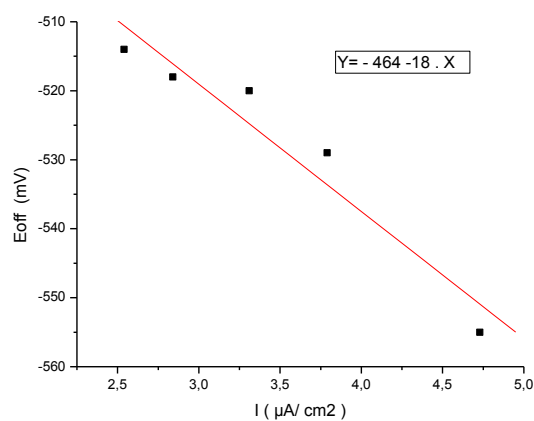


$A_{ET} (cm^2)$	R_{PL}
16,3	- 19300 Ohm.cm ² .

4 - VALORES POTENCIODINÂMICOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DO EQUIPAMENTO GALVANOSTATO LAC e CÁLCULO DO R_{PL} PARA O ALUMÍNIO

10.4.1 - Solo de Castro

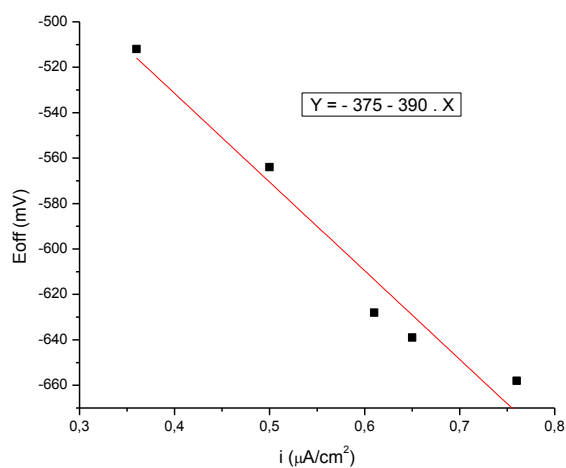
I (μA)	i ($\mu A/cm^2$)	E_{on} (mV)	E_{off} (mV)
43	2,54	-530	-514
48	2,84	-555	-518
56	3,31	-595	-520
64	3,79	-630	-529
80	4,73	-712	-555



A_{ET} (cm^2)	R_{PL}
16,9	-18000 Ohm. cm^2 .

10.4.2 - Solo de Cafezal do Sul

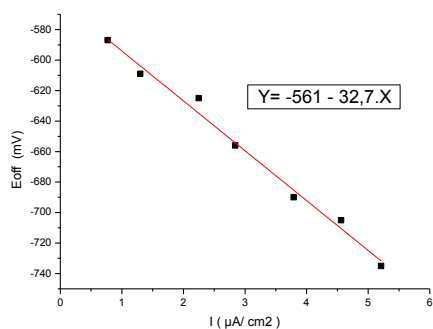
I (μA)	i ($\mu A/cm^2$)	E_{on} (mV)	E_{off} (mV)
6,0	0,36	-536	-512
8,5	0,50	-592	-564
10,3	0,61	-657	-628
11,0	0,65	-705	-639
12,9	0,76	-801	-658



A_{ET} (cm^2)	R_{PL}
16,9	-390000 Ohm. cm^2

10.4.3 - Solo de São Matheus do Sul

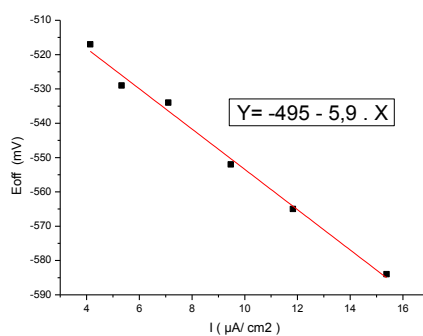
I (μA)	i ($\mu A/cm^2$)	E_{on} (mV)	E_{off} (mV)
13	0,77	-597	-587
22	1,30	-623	-609
38	2,25	-664	-625
48	2,84	-696	-656
64	3,79	-744	-690
77	4,56	-785	-705
88	5,21	-828	-735



A_{ET} (cm^2)	R_{PL}
16,9	-32700 Ohm. cm^2

10.4.4 - Solo de Dona Francisca

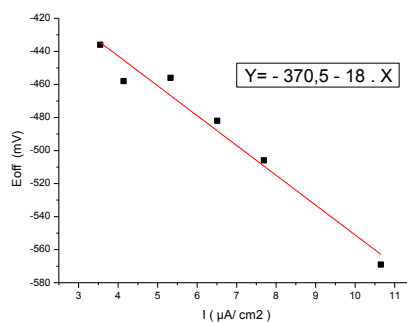
I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
70	4,14	-527	-517
90	5,33	-547	-529
120	7,10	-570	-534
160	9,47	-600	-552
200	11,83	-630	-565
260	15,38	-671	-584



A _{ET} (cm ²)	R _{PL}
16,9	- 5900 Ohm.cm ²

10.4.5 - Solo de Curitiba

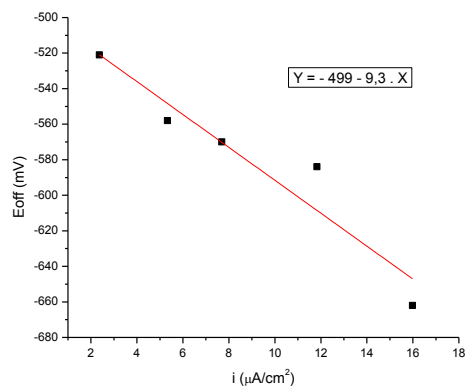
I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
60	3,55	-456	-436
70	4,14	-480	-458
90	5,33	-512	-456
110	6,51	-543	-482
130	7,69	-588	-506
180	10,65	-665	-569



A _{ET} (cm ²)	R _{PL}
16,9	-18000 Ohm.cm ²

10.4.6 - Solo de Quarto Centenário

I (μA)	i (μA/ cm ²)	E _{on} (mV)	E _{off} (mV)
40	2,37	-550	-521
90	5,33	-588	-558
130	7,69	-624	-570
200	11,83	-684	-584
270	15,98	-743	-662



A _{ET} (cm ²)	R _{PL} .
16,9	- 9300 Ohm.cm ² .

APÊNDICE XI – VALORES DE pH DO SOLO

Solo	pH
São Matheus do Sul	4,18
Dona Francisca	5,73
Curitiba	5,43
Quarto Centenário	5,87
Castro	5,85
Cafezal do Sul	6,9

APÊNDICE XII

1 - CÁLCULO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA DO HIDROGÊNIO ($i_{H_2}^0$) PARA O AÇO

12.1.1 - Solo de Castro

ic (uA/cm ²)	log i	E aplic. (mV)
17	1,23	-796
27	1,43	-886
37	1,57	-976
47	1,67	-1066
57	1,76	-1156

E aplic. (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E aplic. - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E aplic. - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,1	14,71
-796	-671	17	1,23	-125	1,23	125
-886	-671	27	1,43	-215	1,43	215
-976	-671	37	1,57	-305	1,57	305
-1066	-671	47	1,67	-395	1,67	395
-1156	-671	57	1,76	-485	1,76	485

$$\text{Log } i_{H_2}^0 = 1,1$$

$$10^{1,1} = i_{H_2}^0$$

$$i_{H_2}^0 = 12,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

12.1.2 - Solo de Cafezal do Sul

ic (uA/cm ²)	log i	E aplic. (mV)
1	0,00	-841
2	0,30	-1054
3	0,48	-1267
4	0,60	-1480
5	0,70	-1693

E aplic. (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E aplic. - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E aplic. - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					-0,03	2,072
-841	-734	1	0,00	-107	0	107
-1054	-734	2	0,30	-320	0,3	320
-1267	-734	3	0,48	-533	0,48	533
-1480	-734	4	0,60	-746	0,6	764
-1693	-734	5	0,70	-959	0,7	959

$$\text{Log } i_{H_2}^0 = -0,03$$

$$10^{-0,03} = i_{H_2}^0$$

$$i_{H_2}^0 = 0,93 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

12.1.3 - Solo de São Matheus do Sul

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
11	1,04	-829
21	1,32	-949
31	1,49	-1069
41	1,61	-1189
51	1,71	-1309

E _{apliic.} (mV)	E _{Re vers.} ^{H₂/H⁺} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{Re vers.} ^{H₂/H⁺}	log i	E _{apliic.} - E _{Re vers.} ^{H₂/H⁺}
					0,73	3,579
-829	-571	11	1,04	-258	1,04	258
-949	-571	21	1,32	-378	1,32	378
-1069	-571	31	1,49	-498	1,49	498
-1189	-571	41	1,61	-618	1,61	618
-1309	-571	51	1,71	-738	1,71	738

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{-\text{O}} = 0,73$$

$$10^{0,73} = i_{\text{H}_2}^{-\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{-\text{O}} = 5,4 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$$

12.1.4 - Solo de Dona Francisca

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
96	1,98	-819
106	2,03	-830
116	2,06	-842
126	2,10	-852
136	2,13	-863

E _{apliic.} (mV)	E _{Re vers.} ^{H₂/H⁺} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{Re vers.} ^{H₂/H⁺}	log i	E _{apliic.} - E _{Re vers.} ^{H₂/H⁺}
					1,45	-2,75
-819	-664	96	1,98	-155	1,98	155
-830	-664	106	2,03	-166	2,03	166
-842	-664	116	2,06	-178	2,06	178
-852	-664	126	2,10	-188	2,1	188
-863	-664	136	2,13	-199	2,13	199

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{-\text{O}} = 1,45$$

$$10^{1,45} = i_{\text{H}_2}^{-\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{-\text{O}} = 28,2 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$$

12.1.5 - Solo de Curitiba

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
55	1,74	-810
65	1,81	-835
75	1,88	-859
85	1,93	-883
95	1,98	-908

E _{apliic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,34	-0,11
-810	-646	55	1,74	-164	1,74	164
-835	-646	65	1,81	-189	1,81	189
-859	-646	75	1,88	-213	1,88	213
-883	-646	85	1,93	-237	1,93	237
-908	-646	95	1,98	-262	1,98	262

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 1,34$$

$$10^{1,34} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 22 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$$

12.1.6 - Solo de Quarto Centenário

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
32	1,51	-808
42	1,62	-860
52	1,72	-912
62	1,79	-964
72	1,86	-1016

E _{apliic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,29	-0,126
-808	-672	32	1,51	-136	1,51	136
-860	-672	42	1,62	-188	1,62	188
-912	-672	52	1,72	-240	1,72	240
-964	-672	62	1,79	-292	1,79	292
-1016	-672	72	1,86	-344	1,86	344

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 1,29$$

$$10^{1,29} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 19,5 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$$

2-CÁLCULO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA DO HIDROGÊNIO ($i_{H_2}^0$) PARA O COBRE

12.2.1 - Solo de Castro

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
10	1	-319
20	1,30	-539
30	1,48	-759
40	1,60	-979
50	1,70	-1199

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,34	-5,162
-319	-671	10	1	352	1	-352
-539	-671	20	1,30	132	1,3	-132
-759	-671	30	1,48	-88	1,48	88
-979	-671	40	1,60	-308	1,6	308
-1199	-671	50	1,70	-528	1,7	528

$$\text{Log } i_{H_2}^0 = 1,34$$

$$10^{1,34} = i_{H_2}^0$$

$$i_{H_2}^0 = 21,8 \frac{\mu A}{cm^2}$$

12.2.2 - Solo de Cafezal do Sul

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
0,6	-0,22	-483
1,6	0,20	-899
2,6	0,41	-1315
3,6	0,56	-1731
4,6	0,66	-2147

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					0,001	0,0299
-483	-734	0,6	-0,22	251	-0,22	-251
-899	-734	1,6	0,20	-165	0,2	165
-1315	-734	2,6	0,41	-581	0,41	581
-1731	-734	3,6	0,56	-997	0,56	997
-2147	-734	4,6	0,66	-1413	0,66	1413

$$\text{Log } i_{H_2}^0 = 0,001$$

$$10^{0,001} = i_{H_2}^0$$

$$i_{H_2}^0 = 1 \frac{\mu A}{cm^2}$$

12.2.3 -Solo de São Matheus do Sul

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
9	0,95	-663
19	1,28	-893
29	1,46	-1123
39	1,59	-1353
49	1,69	-1383

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					0,9	0,68
-663	-571	9	0,95	-92	0,95	92
-893	-571	19	1,28	-322	1,28	322
-1123	-571	29	1,46	-552	1,46	552
-1353	-571	39	1,59	-782	1,59	782
-1383	-571	49	1,69	-812	1,69	812

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 0,9$$

$$10^{0,9} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 8 \mu\text{A} / \text{cm}^2$$

12.2.4 Solo de Dona Francisca

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
34	1,53	-516
44	1,64	-587
54	1,73	-658
64	1,81	-729
74	1,87	-800

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,72	-2,784
-516	-664	34	1,53	148	1,53	-148
-587	-664	44	1,64	77	1,64	-77
-658	-664	54	1,73	6	1,73	-6
-729	-664	64	1,81	-65	1,81	65
-800	-664	74	1,87	-136	1,87	136

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 1,78$$

$$10^{1,78} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 52,5 \mu\text{A} / \text{cm}^2$$

12.2.5 - Solo de Curitiba

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
11	1,04	-285
21	1,32	-353
31	1,49	-421
41	1,61	-489
51	1,71	-557

E _{aplic.} (mV)	E _{Revers.} ^{H₂/H⁺} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{Revers.} ^{H₂/H⁺}	log i	E _{aplic.} - E _{Revers.} ^{H₂/H⁺}
					2	0,4
-285	-646	11	1,04	361	1,04	-361
-353	-646	21	1,32	293	1,32	-293
-421	-646	31	1,49	225	1,49	-225
-489	-646	41	1,61	157	1,61	-157
-557	-646	51	1,71	89	1,71	-89

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 2$$

$$10^2 = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 100 \mu\text{A} / \text{cm}^2$$

12.2.6 - Solo de Quarto Centenário

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
19	1,28	-423
29	1,46	-527
39	1,59	-632
49	1,69	-736
59	1,77	-841

E _{aplic.} (mV)	E _{Revers.} ^{H₂/H⁺} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{Revers.} ^{H₂/H⁺}	log i	E _{aplic.} - E _{Revers.} ^{H₂/H⁺}
					1,61	3,493
-423	-672	19	1,28	249	1,28	-249
-527	-672	29	1,46	145	1,46	-145
-632	-672	39	1,59	40	1,59	-40
-736	-672	49	1,69	-64	1,69	64
-841	-672	59	1,77	-169	1,77	169

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 1,61$$

$$10^{1,61} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 40,7 \mu\text{A} / \text{cm}^2$$

3 – CÁLCULO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA DO HIDROGÊNIO ($i_{H_2}^0$) PARA O NÍQUEL

12.3.1 - Solo de Castro

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
5	0,70	-534
15	1,18	-1064
25	1,40	-1594
35	1,54	-2124
45	1,65	-2654

E _{apliic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					0,86	1,75
-534	-671	5	0,70	137	0,7	-137
-1064	-671	15	1,18	-393	1,18	393
-1594	-671	25	1,40	-923	1,4	923
-2124	-671	35	1,54	-1453	1,54	1453
-2654	-671	45	1,65	-1983	1,65	1983

$$\text{Log } i_{H_2}^0 = 0,86$$

$$10^{0,86} = i_{H_2}^0$$

$$i_{H_2}^0 = 7,2 \frac{\mu A}{cm^2}$$

12.3.2 - Solo de Cafezal do Sul

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
0,6	-0,22	-510
1,6	0,20	-925
2,6	0,41	-1340
3,6	0,56	-1755
4,6	0,66	-2170

E _{apliic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					-0,01	6,55
-510	-734	0,6	-0,22	224	-0,22	-224
-925	-734	1,6	0,20	-191	0,20	191
-1340	-734	2,6	0,41	-606	0,41	606
-1755	-734	3,6	0,56	-1021	0,56	1021
-2170	-734	4,6	0,66	-1436	0,66	1436

$$\text{Log } i_{H_2}^0 = -0,01$$

$$10^{-0,01} = i_{H_2}^0$$

$$i_{H_2}^0 = 0,97 \frac{\mu A}{cm^2}$$

12.3.3 - Solo de São Matheus do Sul

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
2	0,30	-726
12	1,08	-1226
22	1,34	-1726
32	1,51	-2226
42	1,62	-2726

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					0,33	-4,468
-726	-571	2	0,30	-155	0,3	155
-1226	-571	12	1,08	-655	1,08	655
-1726	-571	22	1,34	-1155	1,34	1155
-2226	-571	32	1,51	-1655	1,51	1655
-2726	-571	42	1,62	-2155	1,62	2155

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 0,33$$

$$10^{0,33} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 2,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

12.3.4 - Solo de Dona Francisca

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
5	0,7	-605
15	1,18	-690
25	1,40	-775
35	1,54	-860
45	1,65	-945

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					0,97	0,688
-605	-664	5	0,7	59	0,7	-59
-690	-664	15	1,18	-26	1,18	26
-775	-664	25	1,40	-111	1,4	111
-860	-664	35	1,54	-196	1,54	196
-945	-664	45	1,65	-281	1,65	281

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 0,97$$

$$10^{0,97} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 9,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

12.3.5 - Solo de Curitiba

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
8	0,90	-562
18	1,26	-754
28	1,45	-946
38	1,58	-1138
48	1,68	-1330

E _{apliic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,06	1,166
-562	-646	8	0,90	84	0,9	-84
-754	-646	18	1,26	-108	1,26	108
-946	-646	28	1,45	-300	1,45	300
-1138	-646	38	1,58	-492	1,58	492
-1330	-646	48	1,68	-684	1,68	684

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 1,06$$

$$10^{1,06} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 11,5 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$$

12.3.6 - Solo de Quarto Centenário

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
6	0,78	-554
16	1,20	-858
26	1,41	-1051
36	1,56	-1244
46	1,66	-1437

E _{apliic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					0,94	-3,588
-554	-672	6	0,78	118	0,78	-118
-858	-672	16	1,20	-186	1,2	186
-1051	-672	26	1,41	-379	1,41	379
-1244	-672	36	1,56	-572	1,56	572
-1437	-672	46	1,66	-765	1,66	765

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 0,94$$

$$10^{0,94} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 8,7 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$$

4 – CÁLCULO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA DO HIDROGÊNIO ($i_{H_2}^0$) PARA O ALUMÍNIO

12.4.1 - Solo de Castro

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
7	0,85	-590
17	1,23	-770
27	1,43	-950
37	1,57	-1130
47	1,67	-1310

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,02	0,006
-590	-671	7	0,85	81	0,85	-81
-770	-671	17	1,23	-99	1,23	99
-950	-671	27	1,43	-279	1,43	279
-1130	-671	37	1,57	-459	1,57	459
-1310	-671	47	1,67	-639	1,67	639

$$\text{Log } i_{H_2}^0 = 1,02$$

$$10^{1,02} = i_{H_2}^0$$

$$i_{H_2}^0 = 10,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

12.4.2 Solo de Cafezal do Sul

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
0,8	-0,10	-678
1,8	0,26	-1077
2,8	0,45	-1467
3,8	0,58	-1857
4,8	0,68	-2247

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					-0,002	0,574
-678	-734	0,8	-0,10	56	-0,1	-56
-1077	-734	1,8	0,26	-343	0,26	343
-1467	-734	2,8	0,45	-733	0,45	733
-1857	-734	3,8	0,58	-1123	0,58	1123
-2247	-734	4,8	0,68	-1513	0,68	1513

$$\text{Log } i_{H_2}^0 = -0,002$$

$$10^{-0,002} = i_{H_2}^0$$

$$i_{H_2}^0 = 0,99 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

12.4.3 - Solo de São Matheus do Sul

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
6	0,78	-757
16	1,20	-1084
26	1,41	-1411
36	1,56	-1738
46	1,66	-2065

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					0,73	-2,202
-757	-571	6	0,78	-186	0,78	186
-1084	-571	16	1,20	-513	1,2	513
-1411	-571	26	1,41	-840	1,41	840
-1738	-571	36	1,56	-1167	1,56	1167
-2065	-571	46	1,66	-1494	1,66	1494

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 0,73$$

$$10^{0,73} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 5,4 \mu\text{A} / \text{cm}^2$$

12.4.4 - Solo de Dona Francisca

ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} (mV)
24	1,38	-637
34	1,53	-696
44	1,64	-755
54	1,73	-814
64	1,81	-873

E _{aplic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{aplic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,45	-0,85
-637	-664	24	1,38	27	1,38	-27
-696	-664	34	1,53	-32	1,53	32
-755	-664	44	1,64	-91	1,64	91
-814	-664	54	1,73	-150	1,73	150
-873	-664	64	1,81	-209	1,81	209

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 1,45$$

$$10^{1,45} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 28,1 \mu\text{A} / \text{cm}^2$$

12.4.5 - Solo de Curitiba

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
14	1,15	-623
24	1,38	-803
34	1,53	-983
44	1,64	-1163
54	1,73	-1343

E _{apliic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,21	0,031
-623	-646	14	1,15	23	1,15	-23
-803	-646	24	1,38	-157	1,38	157
-983	-646	34	1,53	-337	1,53	337
-1163	-646	44	1,64	-517	1,64	517
-1343	-646	54	1,73	-697	1,73	697

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 1,21$$

$$10^{1,21} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 16,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

12.4.6 - Solo de Quarto Centenário

ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} (mV)
12	1,08	-611
22	1,34	-704
32	1,51	-797
42	1,62	-890
52	1,72	-983

E _{apliic.} (mV)	E _{H₂/H⁺} _{Revers.} (mV)	ic (uA/cm ²)	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}	log i	E _{apliic.} - E _{H₂/H⁺} _{Revers.}
					1,24	2,896
-611	-672	12	1,08	61	1,08	-61
-704	-672	22	1,34	-32	1,34	32
-797	-672	32	1,51	-125	1,51	125
-890	-672	42	1,62	-218	1,62	218
-983	-672	52	1,72	-311	1,72	311

$$\text{Log } i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 1,24$$

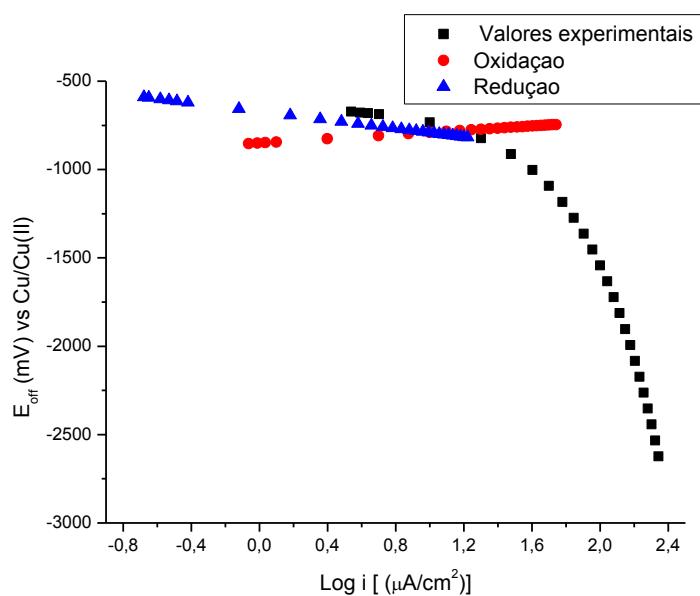
$$10^{1,24} = i_{\text{H}_2}^{\text{O}}$$

$$i_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 17,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

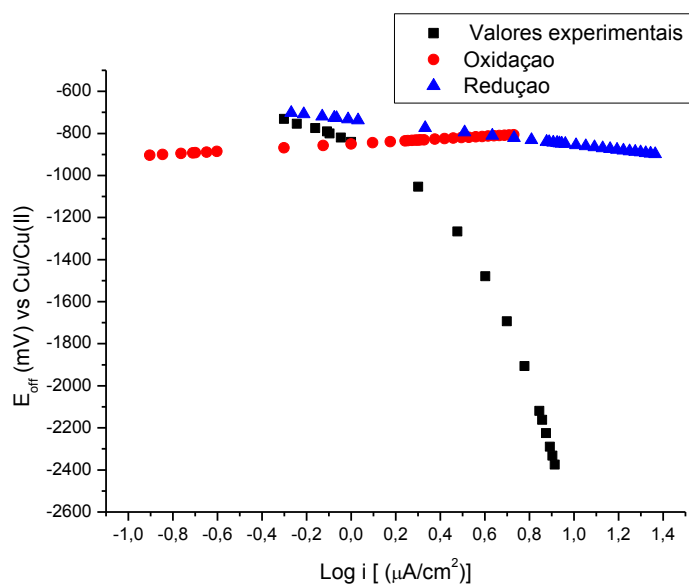
APÊNDICE XXIII

1 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA O AÇO (ANÓDICA DO FERRO E CATÓDICAS: ORA DO HIDROGÊNIO, ORA DO OXIGÊNIO) E VALORES EXPERIMENTAIS

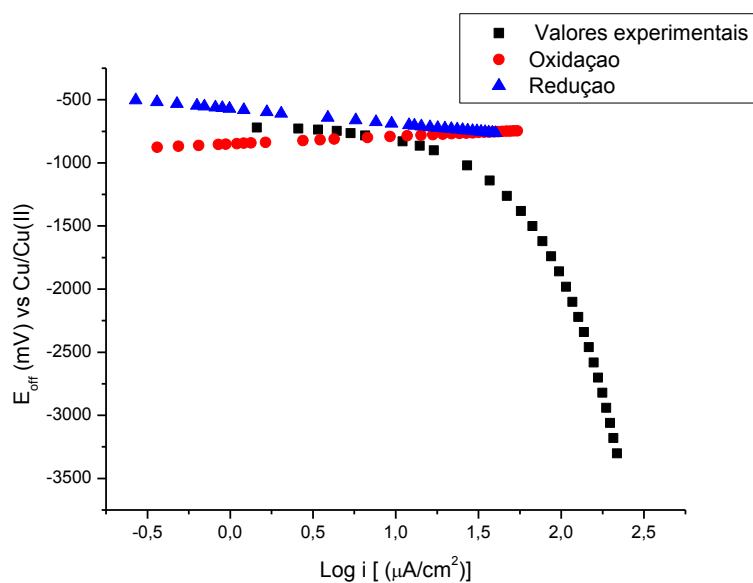
13.1.1 - Solo de Castro



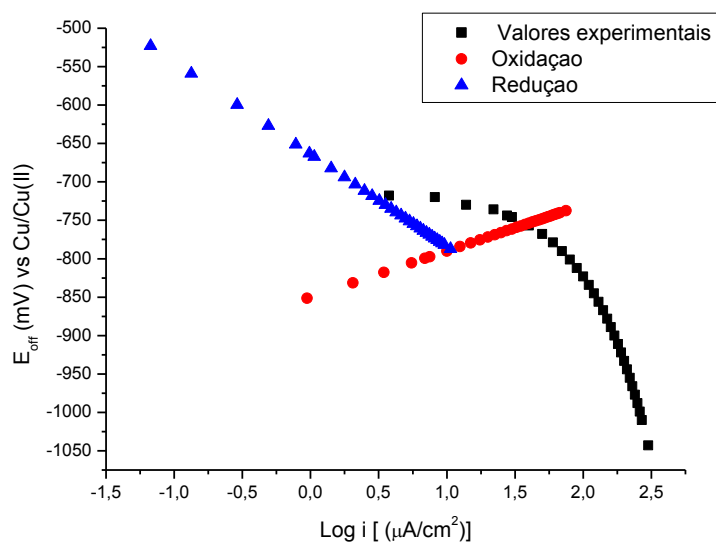
13.1.2 - Solo de Cafezal do Sul



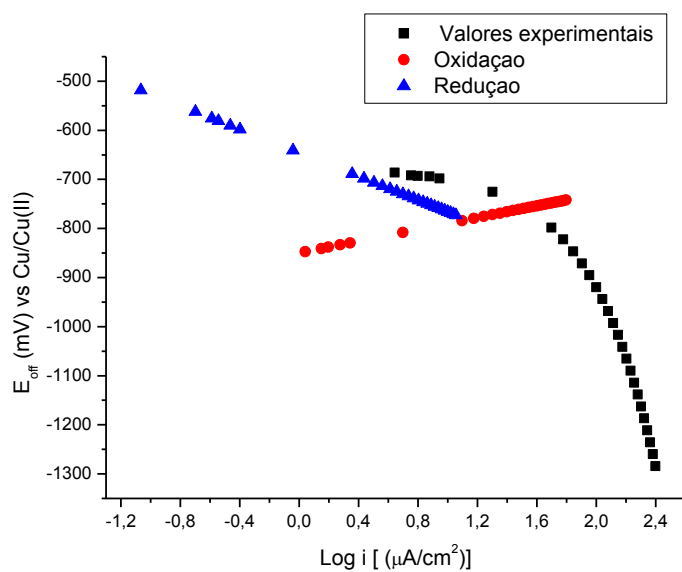
13.1.3 - Solo de São Matheus do Sul



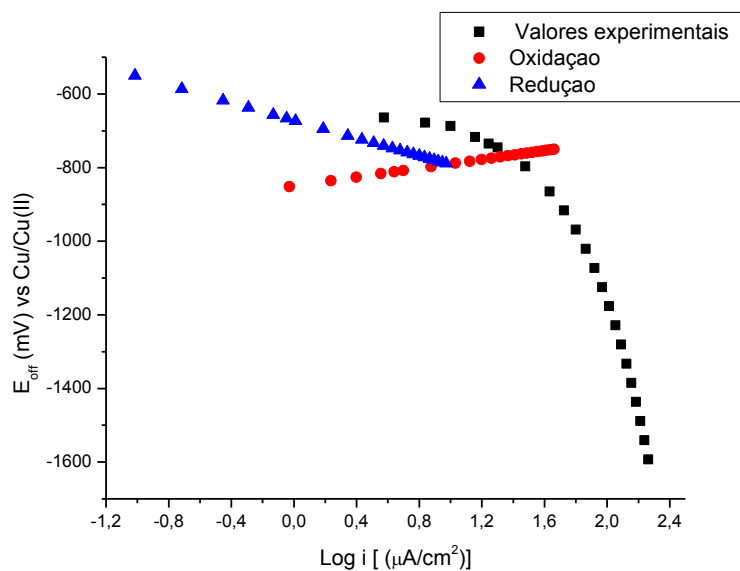
13.1.4 - Solo de Dona Francisca



13.1.5 - Solo de Curitiba

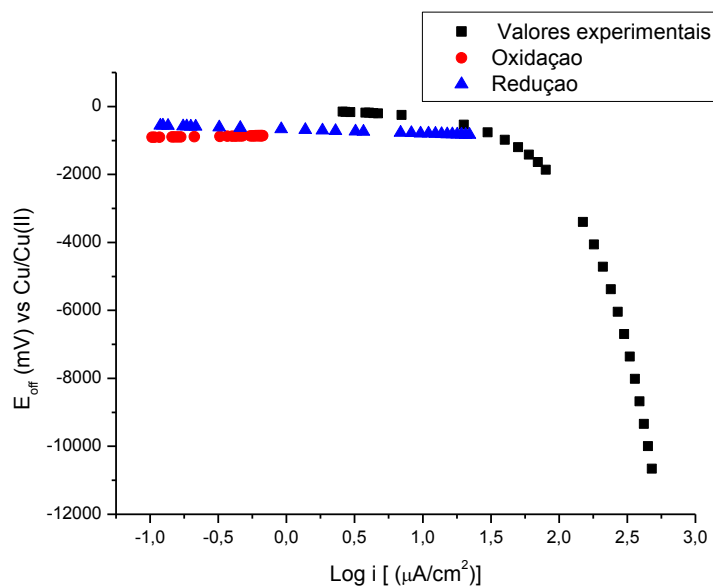


13.1.6 - Solo de Quarto Centenário

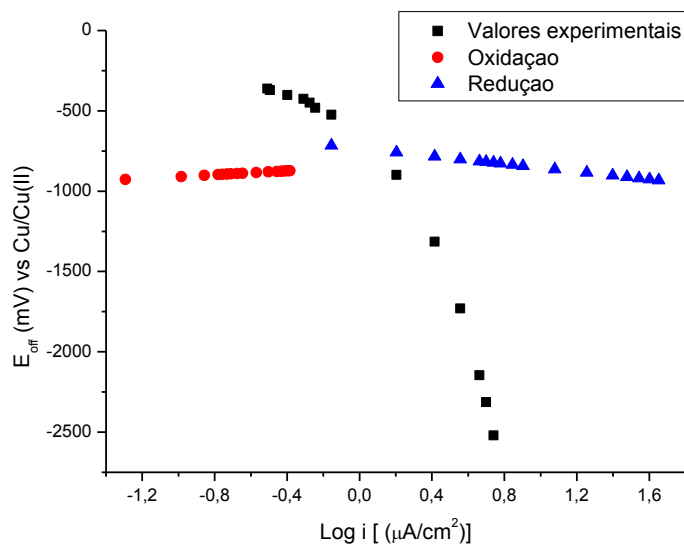


2 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICAS DO HIDROGÊNIO E DO OXIGÊNIO (CORRENTE TOTAL) SOBRE O REVESTIMENTO DE $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Cu}$.

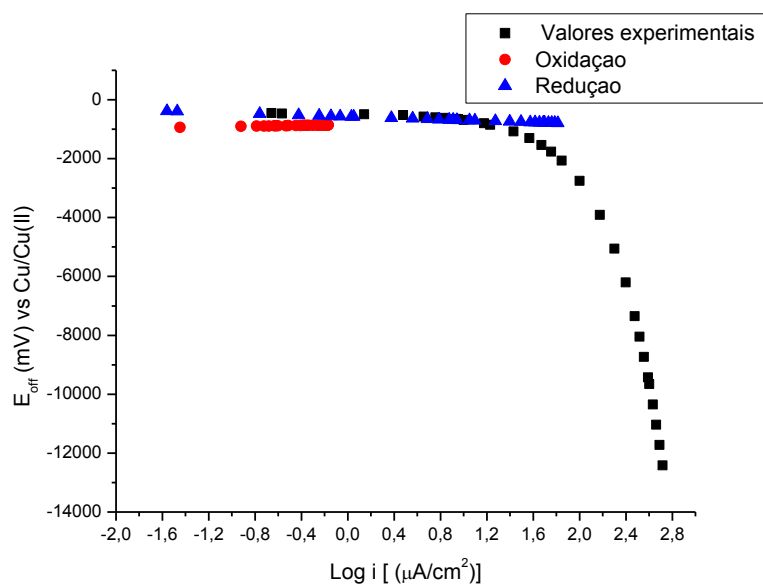
13.2.1 - Solo de Castro



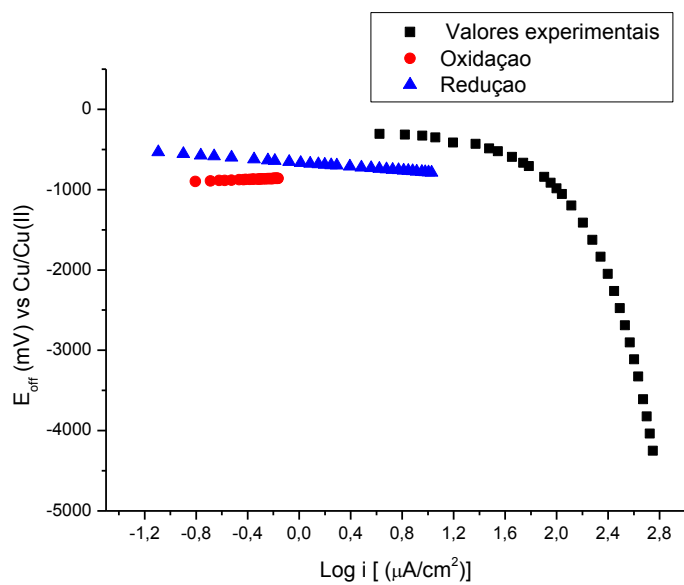
13.2.2 - Solo de Cafezal do Sul



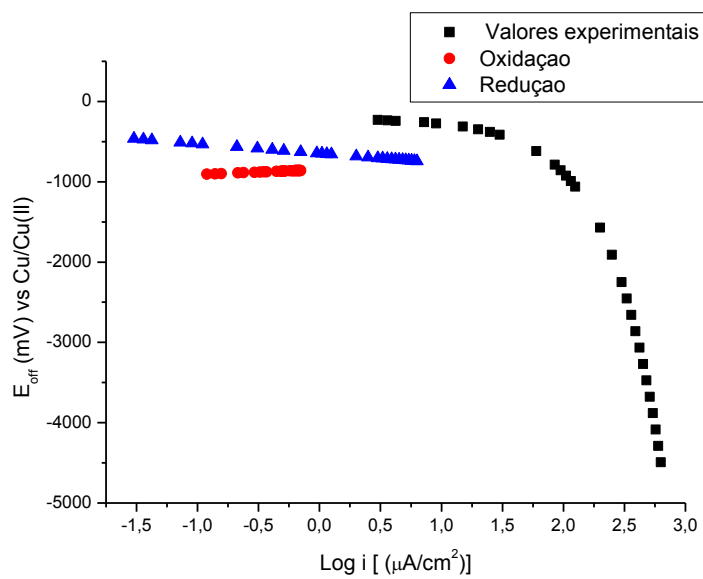
13.2.3 - Solo de São Matheus do Sul



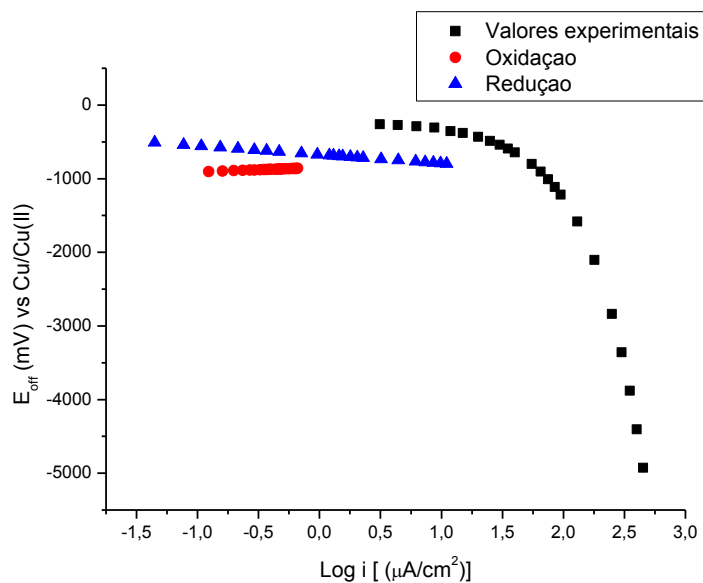
13.2.4 - Solo de Dona Francisca



13.2.5 - Solo de Curitiba

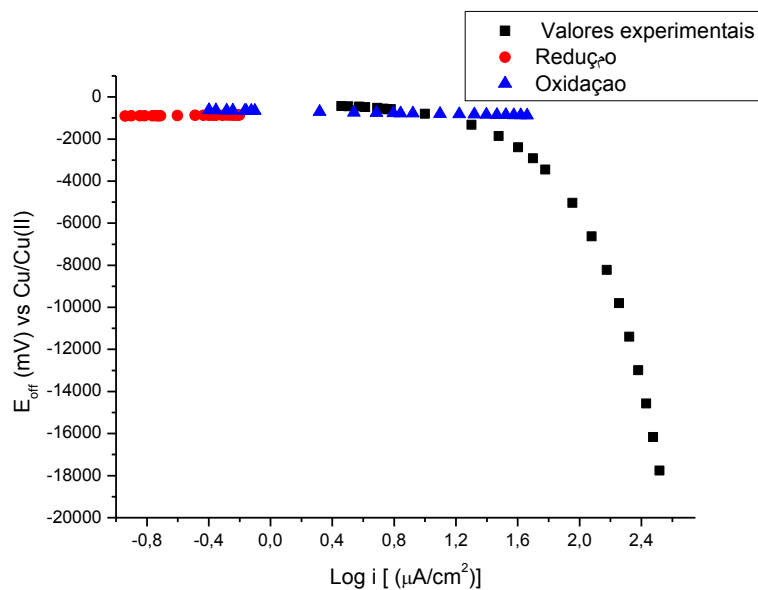


13.2.6 - Solo de Quarto Centenário

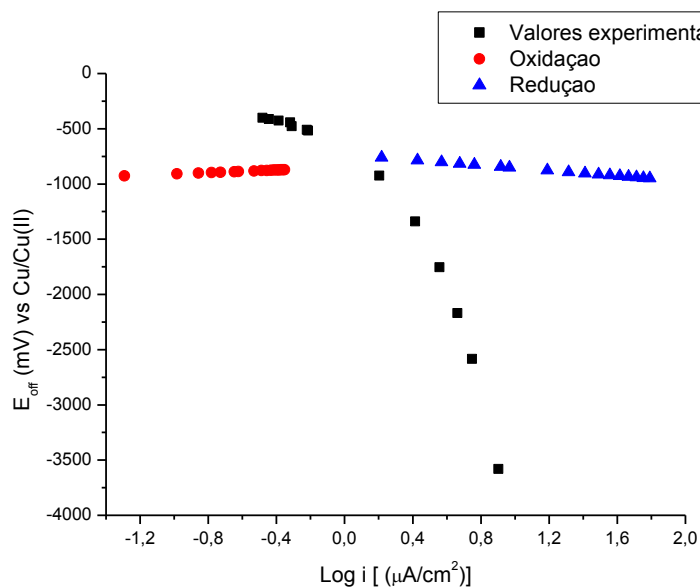


3 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICAS DO HIDROGÊNIO E DO OXIGÊNIO (CORRENTE TOTAL) SOBRE O REVESTIMENTO DE $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}$.

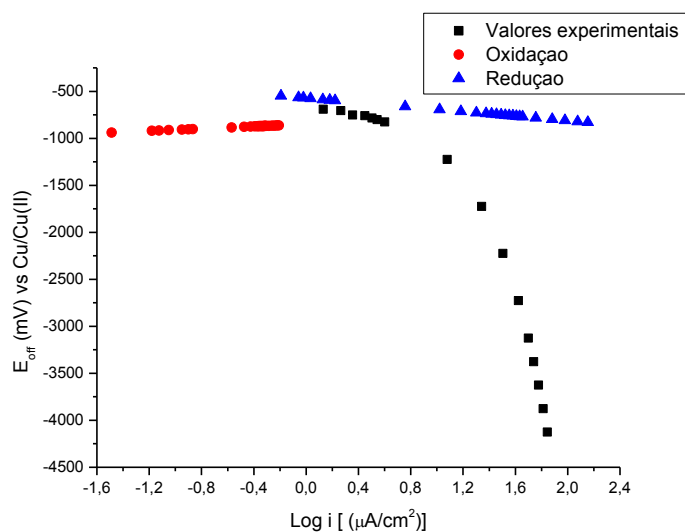
13.3.1 - Solo de Castro



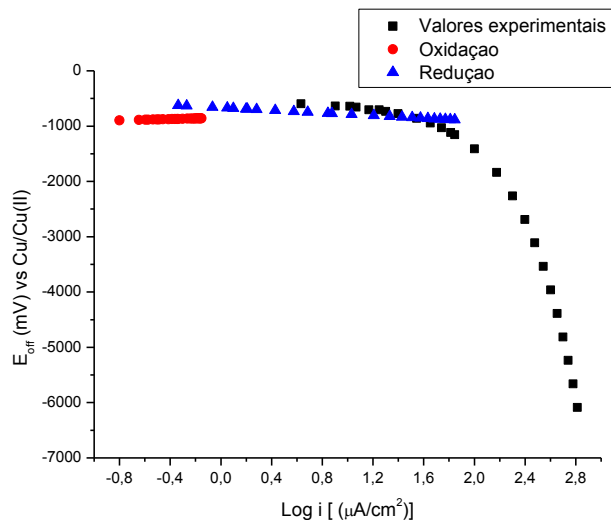
13.3.2 - Solo de Cafezal do Sul



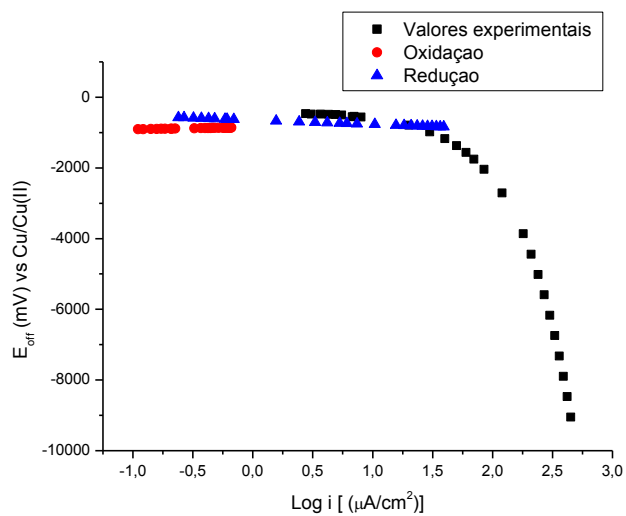
13.3.3 - Solo de São Matheus do Sul



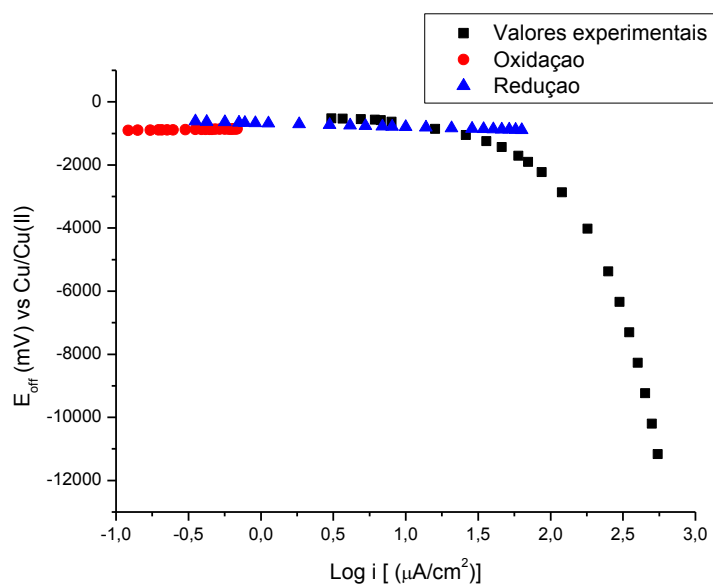
13.3.4 - Solo de Dona Francisca



13.3.5 - Solo de Curitiba

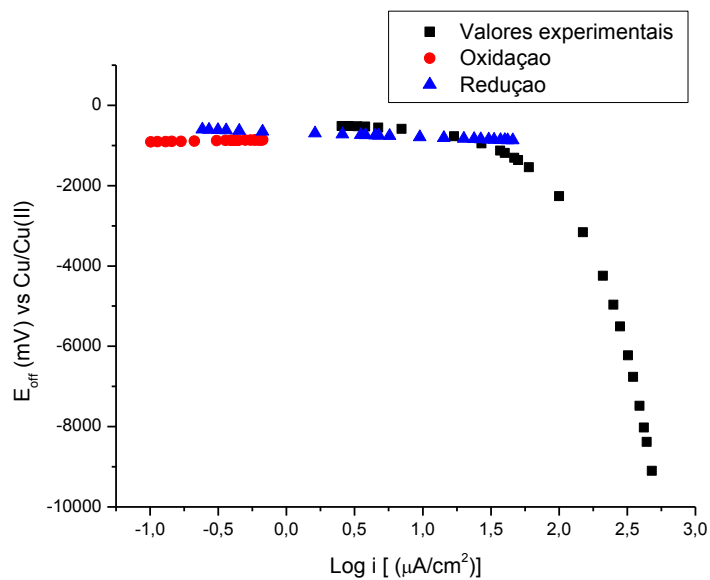


13.3.6 - Solo de Quarto Centenário

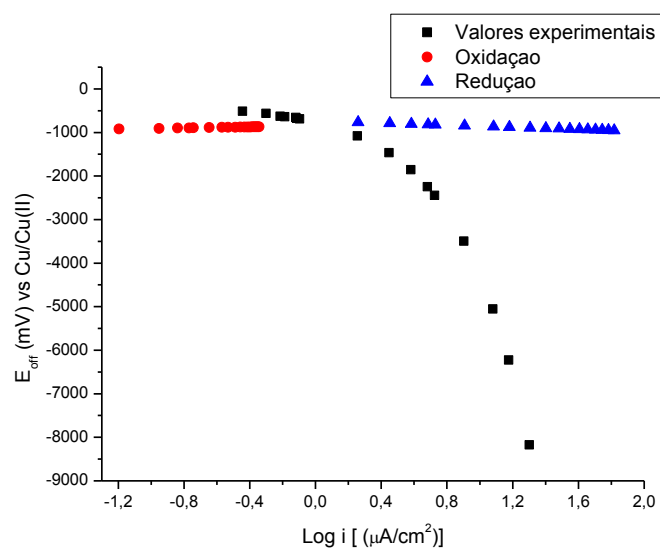


4 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICAS DO HIDROGÊNIO E DO OXIGÊNIO (CORRENTE TOTAL) SOBRE O REVESTIMENTO DE $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$.

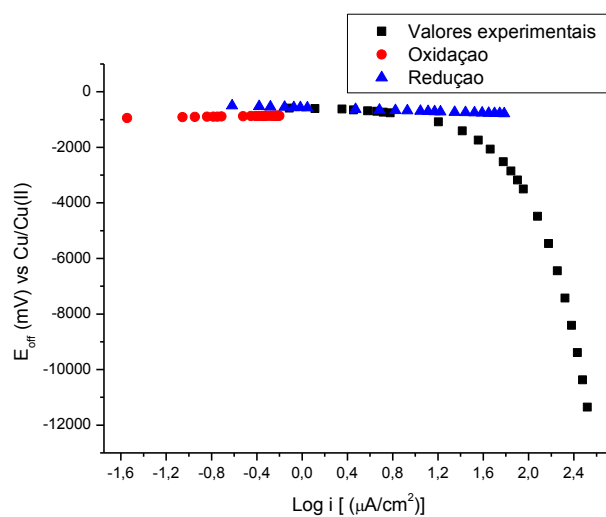
13.4.1 - Solo de Castro



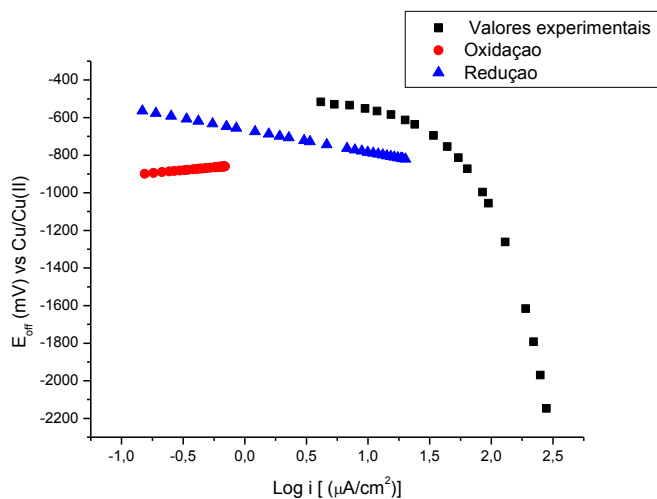
13.4.2 - Solo de Cafezal do Sul



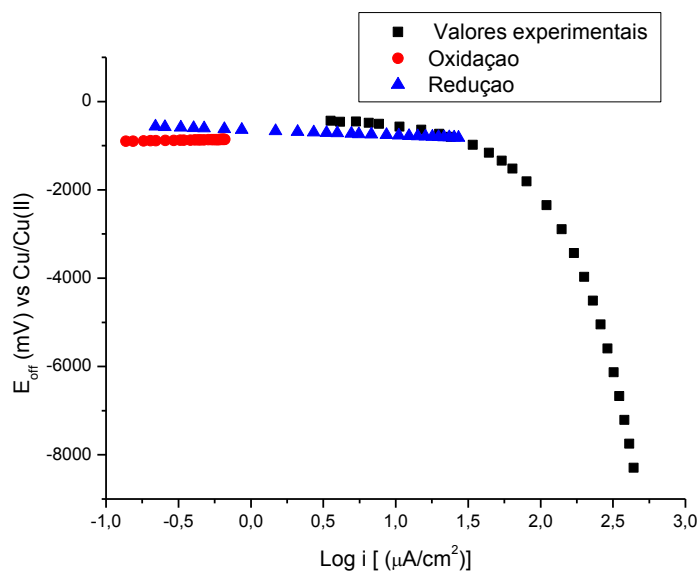
13.4.3 - Solo de São Matheus do Sul



13.4.4 - Solo de Dona Francisca



13.4.5 - Solo de Curitiba



13.4.6 - Solo de Quarto Centenário

